矿床地球化学

中国科学院矿床地球化学开放研究实验室　著

地质出版社



ISBN 7-116-02272-4
P·1704 定价:60.00元

矿床地球化学

中国科学院矿床地球化学开放研究实验室　著

地质出版社

·北　京·

内 容 提 要

本书是有关矿床地球化学这门学科的专门论著，由三个部分组成：第一部分阐述了矿床地球化学的研究内容及研究动向；第二部分论述了矿床地球化学各个领域的基本理论及其在矿床研究中的应用；第三部分介绍了矿床地球化学的研究方法，并给出了某些典型矿床的实例分析。因此，本书是既有理论又有方法的矿床地球化学论著，适用于从事矿床地质工作的科研、教学及生产人员。

图书在版编目（CIP）数据

矿床地球化学/中国科学院矿床地球化学开放研究实验室著．－北京：地质出版社，1997.5
ISBN 7-116-02272-4

Ⅰ．矿… Ⅱ．中… Ⅲ．矿床-地球化学 Ⅳ．P595

中国版本图书馆 CIP 数据核字（97）第 00381 号

地质出版社出版发行

（100083 北京海淀区学院路 29 号）

责任编辑：江晓庆 谭惠静

责任校对：李 枚

*

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本：787×1092 1/16 印张：34 字数：827000

1997 年 5 月北京第一版·1997 年 5 月北京第一次印刷

印数：1—400 册 定价：60.00 元

ISBN 7-116-02272-4
P·1704

前　言

在中国科学院矿床地球化学开放研究实验室成立的时候，学术委员会的委员们就商量着要合作写一本矿床地球化学的专著，以此作为开放实验室理论建设的一项工作。撰写此书的目的在于探讨当今矿床地球化学的研究动向、阐述矿床地球化学基本理论、介绍矿床地球化学的研究方法并给出某些典型矿床的实例分析，使之成为今后开展矿床地球化学研究的主要参考书。

经过几年的努力，这本专著终于完稿了，不久将与读者见面。本书分三个部分，共二十章。第一部分（绪论、第一章及第二章）叙述矿床地球化学的定义、研究任务及研究方向；第二部分（第三章—第十四章）论述矿床地球化学各个领域的研究内容及基本理论；第三部分（第十五章—第二十章）介绍矿床地球化学的各种研究方法。写作任务及审定工作主要由矿床地球化学开放研究实验室学术委员会的委员们分工承担，另外也约请国内有关专家撰写了部分章节，可以说，各章的作者都是各有关方面很有造诣的专家。各章的作者是：涂光炽（绪论），刘英俊（第一章），祁思敬（第二章），朱上庆（第三章），冉崇英（第四章），卢焕章、李院生（第五章），於崇文（第六章），王中刚、白正华（第七章），涂光炽、赵振华（第八章），王秀璋（第九章），陈先沛、祁思敬（第十章），范德廉（第十一章），廖士范（第十二章），杨蔚华、刘友梅（第十三章），卢焕章、池国祥（第十四章），李兆麟（第十五章），赵斌（第十六章），张哲儒（第十七章），杨敏之（第十八章），张国新（第十九章），刘友梅、杨蔚华（第二十章）。各章初稿完成后，先由各撰稿人对各章进行互审，并在学术委员会议上讨论、交流，最后由王中刚、王秀璋、冉崇英组成编辑小组进行汇总与统稿，并经涂光炽院士审阅定稿。矿床地球化学开放研究实验室主任李朝阳，副主任裘愉卓、胡瑞忠对本书的编辑出版给予了充分的支持。朱笑青、陈福协助完成了部分编辑工作。由于编辑组人员分散，再加上时间安排不当，致使编辑周期过长，延误了出版时间，我们深表歉意。好在我们得到了地质出版社的大力支持，在本书定稿后给予尽快地出版，这是我们要向他们表示深切谢意的。书中不当之处，敬请读者们指正。我们希望本书的出版能为矿床地球化学事业的发展贡献一份力量。

中国科学院地球化学研究所
矿床地球化学开放研究实验室
《矿床地球化学》编写小组
1995年10月

目　录

绪　论

矿床地球化学是地球化学的一个分支学科，同时，它又是矿床学的一个分支学科。它的发展晚于矿床学，大致与地球化学同步。第二次世界大战以后，大量能源和矿产开发的需要推动了地球化学的发展。反过来，地球化学理论、方法的运用也有助于矿产资源的发现和开发。地球化学在矿产资源勘探与开发方面的运用便产生了矿床地球化学。

40 年代以后，矿床地球化学得到迅猛发展，一是由于大量矿床被找到，有了发展学科的物质基础，另一重要原因是微粒微量分析技术、各种同位素测试手段、热力学及实验技术的引进。

地球化学是研究地球和部分天体化学组成、化学作用和化学演化的科学。但如果说矿床地球化学是研究矿床的化学组成、化学作用和化学演化的分支学科，那就显得目标狭窄了。无疑，矿床本身的研究是重要的。同样重要的是矿床形成以前的成矿过程及矿床形成后的保留、演化问题。这些研究都是围绕着矿床的形成而进行的，但不只是研究矿床本身。因此，将矿床地球化学定义为成矿作用的地球化学可能更合理一些。

50 年代初，苏联学者萨乌科夫和我国学者侯德封等在他们的研究工作中将矿床的形成与 Hg、Mn 等成矿元素的地球化学行为结合起来，作为统一的成矿过程加以考虑。这就是矿床地球化学思想的萌芽。

一、矿床地球化学在国民经济中的作用

矿床地球化学为国民经济出力的直接体现是它可以为找矿评价服务。在这方面，研究成矿元素的共生组合可以起很大作用。例如，80 年代在扬子地块西南缘的黔西南、桂西北、滇东地区和西北缘的川、甘边界接二连三地找到了一系列卡林型金矿床。之所以能在较短时间内取得较大进展，关键就是运用了在低温条件下 Au 可以与 Hg、Sb、As 等元素密切共生的原理。因而找金是在已知的 Hg、Sb、As（雄黄、雌黄、毒砂）矿田或矿带中进行的，这就可以大大缩减找矿的过程。同样，在黔桂滇汞锑带和汞矿床中找到铊的富集体也是运用 Tl 在低温条件下易与 Hg、Sb、As 等共生的机理的结果。

又如，对白云鄂博综合矿床的认识经历了多年的反复。20 年代后期，当丁道衡先生发现它时，只知道它是铁矿。40 年代末何作霖先生从铁矿中识别了两种稀土元素矿物。解放后对白云鄂博进行了勘探评价，对铁和稀土作了储量评价。50 年代末，根据一定条件下 Fe 与 REE 及 Nb 之间的共生关系及若干铌矿物的发现，又补作了铌的评价工作。可以说，30 多年对白云鄂博矿床地球化学的深入认识过程也就是扩大白云鄂博综合矿床经济价值的过程。

勘查地球化学，即化学探矿，就是利用成矿元素及与之共生的其他元素的异常含量进行矿产普查的。矿床地球化学的某些关于成矿元素共生的理论可以为勘查地球化学提供依据。

同样，对一定地区的成矿远景分析和预测，除应考虑宏观地质背景、控矿构造、古地理环境、岩浆活动、地层等因素外，对矿化及蚀变现象、元素共生组合等更细致的剖析也

是十分必要的。后者的内容已落入矿床地球化学的范围之内了。

矿床地球化学研究内容之一是矿床的各种分带问题，包括矿化、蚀变分带等。这里，元素特别是成矿元素的垂直分带研究对矿床的深部预测和开发十分重要。譬如陆相火山岩中产出的明矾石-高岭石型金矿床，常可见到上金下铜的垂直分带现象，在我国台湾金瓜石和福建紫金山两矿床中都可以观察到这种垂直分带。另一些较富银的陆相火山岩型矿床展示自上而下的金→银→铅锌垂直分带。这种垂直分带对预测深部矿化是有帮助的。

矿床地球化学研究内容之二是成矿元素的赋存状态。这是探讨成矿元素地球化学行为的基础，在理论上有重要意义。同时，这也有助于矿石加工、合理选冶流程的选择。譬如，在很多原生金矿床中，金主要以自然金、银金矿等独立金矿物形式存在，并多与硫化物矿物有关，赋存于后者的边部、裂隙、晶隙中，这就为矿石破碎后的浮选、重选提供了依据。设想金以类质同象形式赋存于硫化物或硅酸盐矿物中，则上述矿石加工流程就必须完全改变，金就很难以机械选矿的方式回收了。

对精矿或矿石的直接冶炼来说，成矿元素的赋存状态也同样是设计合理流程的依据。

二、矿床地球化学可以促进地球科学的发展

矿床地球化学不仅可以给国民经济带来好处，也可以促进地球科学的发展，在理论上有所贡献。譬如，长期以来，人们将成矿作用与成岩作用完全等同起来。因为有岩浆岩、沉积岩和变质岩之分，也就带来了岩浆矿床（包括岩浆热液矿床）、沉积矿床、变质矿床（包括变质热液矿床）之分。岩石三分，矿床也三分，看起来很有道理，因为矿石只是一种较为特殊的岩石。这种理论统治了矿床学达百余年之久，只是近 20 年来，随着人们对成矿过程认识的深化，才感到成岩作用与成矿作用不是完全等同的。成岩作用涉及的元素都是岩石圈中含量高的常量元素，而成矿作用涉及的元素只有少部分是常量元素，主要的则是微量元素。常量元素成岩一般富集数倍即可，而微量元素成矿常需富集几个数量级。沉积作用、岩浆作用、变质作用可以成矿，但还有另外的地质作用可以成矿，却很难成岩。

在适合的地质和物理化学条件下，岩石中所含的呈分散状态的微量元素如 Au、U、Cu 等可以被由大气降水或海水下渗形成的热液所溶解并经过搬运、富集，在适合的构造软弱地带形成矿床。这种成矿作用，我们称之为改造作用。不少金矿床、铀矿床，还有一些其他金属矿床就是经过改造作用形成的。改造作用完全可以与沉积作用、岩浆作用和变质作用区分开，是另外一种成矿作用。

实际上，石油和天然气矿床也是改造作用的产物。分散在岩石中的有机质在一定条件下转变成烃类，并经过运移，在适当的构造或砂体中形成矿床。因此，严格地说，油气并非沉积矿床，在沉积成岩阶段并没有油气的富集。

改造成矿作用揭示了某些成气、成油、成矿物质可以经过活化被运移到数十至数百米、数公里、数十公里甚至数百公里以外的地方，然后富集成矿的规律。这从一个侧面说明了地壳物质运动的一定规律，从而丰富了地球科学的内容。

三、矿床地球化学发展的国际概况

这里不可能对国外矿床地球化学的发展和成就作全面介绍，只对若干重要新进展作扼要的说明。

1. 深钻和超深钻所揭示的若干与成矿作用有关的重要成果

近年来，无论在大陆和海洋均进行了若干深钻和超深钻工作，其成果对矿床地球化学无疑是重要的。这里仅举数例说明深钻，超深钻所取得的成绩。

原苏联曾在其西北缘科拉半岛古老深变质岩出露地带打了一口世界已知最深的井，深12km。根据已发表的总结资料，这一超深钻计划所取得的最主要成果是论证了此区太古宇在变质时，地温梯度为现在的5～7倍，即达到150～210℃/km。尽管可以认为在太古宙，地壳热状态同现在一样也是不均匀的，但这样高的古地温梯度无疑会对当时的成矿作用产生重要影响。

在乌兹别克穆龙套金矿区打的几口深钻，除了证明金矿化向深部延伸的情况外，还发现了硫化铁矿物在深部为磁黄铁矿且不含金，而在浅部则为黄铁矿，是主要载金矿物。这不仅勾画出了金矿化的深部界限，也说明了金的可能迁移与富集过程：深部黄铁矿在转换成磁黄铁矿的过程中一方面脱硫，一方面将其所载的金释放出来，金在向上迁移过程中遇到黄铁矿而停留下来。这样，金在上部的黄铁矿中得到进一步的富集。

蛇绿岩是地质历史时期洋壳的残余。蛇绿岩与一系列成矿作用有关，也是探寻地质历史时期构造活动的重要线索。在近年的海洋钻探工作中，在海底发现了与塞浦路斯、日本等地第三纪蛇绿岩剖面十分类似的近代蛇绿岩剖面。这将十分有助于研究蛇绿岩的演化与成岩成矿作用。

2．洋底现代成矿作用的直接观察

70年代之后，通过深海潜水器，可以直接观测在洋底正在进行的成矿作用。人们首先在红海、太平洋中脊，之后在大西洋中脊、印度洋中脊和一些非洋中脊的深海槽（如冲绳海槽）的洋底看到硫化物矿床、硅化岩等的形成过程。这种观察，结合水-岩石实验、氢氧同位素研究等，逐渐形成并完善了新的海下环流成矿理论。

海水下渗流经洋壳的重要组成部分——玄武岩及其他岩石时，将其富含的Cu、Pb、Zn、Fe等元素活化（溶解）运移。海水下渗后逐渐被加热，这样热液便具有高的活化运移能力。热源是洋底火山喷发余热、洋中脊和热柱的强大热流等。海水下渗流经玄武岩等使海水的pH、E_h等改变，更加大了它的溶解能力。由于压力差等因素的驱使，携带大量被溶解的成矿物质的海水热液在洋中脊等处冒出洋底。由于突然减压、与较冷海水遭遇等原因，冒出洋底的热液中的金属及硅等便沉淀下来。冒出的洋底热液温度可高达400℃，具有很强的交代能力。在深海中以这种方式形成的矿床具有沉积矿床的各种特征，如层纹、层理、韵律等，但它又是在热水介质中形成的，因此，我们称之为热水沉积矿床。在西方文献中则用喷流-沉积矿床等字眼。

热水沉积矿床除了包括水体中的典型沉积矿床外，还包括热液尚未冒出海底时在固体介质中所形成的网脉状和浸染状矿化。这里，较高温度的交代作用比较普遍。

上述的过程，即海水下渗→被加热并淋滤、携带大量成矿元素→重新冒出海底成矿，就是洋底环流成矿理论的实质。近年来所进行大量的玄武岩-水作用实验证明了这种环流成矿方式的可能性。对第三纪形成的日本黑矿所作的氢、氧同位素研究说明下渗海水对成矿起了作用。

目前，对海相火山沉积建造中所赋存的块状硫化物矿床、硅铁建造中的条带状铁矿等，不少人倾向于认为，它们是海底环流作用形成的热水沉积矿床。

让我们简略回顾一下近50年来对海相火山沉积建造中所赋存的块状硫化物矿床的成

因见解的变化。在50年代，岩浆热液成因是主流，虽然矿床附近常缺失一定规模的岩浆岩，但岩脉比较发育。60～70年代，火山热液、火山沉积等说法较多。但野外观察说明，许多块状硫化物矿床形成时并未伴随火山活动。看来，海底环流成矿，或热水沉积成矿对解释块状硫化物矿床成因提供了新的思路，也比较符合地质实际。

3．成矿理论对发现超大型矿床所起的作用

寻找超大型矿床是一项综合性极强的工作。扎实的、细致的基础地质调查、填图，合理的物、化探手段的采用是最关键的。另外，成矿理论所导致的找矿思路也可以起重要作用。

储量惊人的南澳大利亚奥林匹克坝铜-金-铀综合矿床的发现就是一个实例。这个庞然大物赋存于元古宇中，其上被300m厚的毫无矿化显示的古生界覆盖。合理的、综合磁力、重力方法的应用是找到这个深埋在地下的矿床的关键，另外，找矿思想则是宏观的向导。据Haynes，70年代初，西澳矿业公司地质组对南澳大利亚元古宇及古生界作了详尽的文献调研工作，目的在于勾画出以沉积岩为主岩的铜矿床的可能产出地。理论依据是玄武岩遭受蚀变时的可将其中的大量铜释放出来，释放出来的铜经过搬运可在附近盆地中形成铜矿床。为此，选择了一些远景区，每个区都有蚀变玄武岩分布。物探工作在奥林匹克坝一带发现了高重力异常，当时也被认为是由蚀变玄武岩引起的。之后，进行了详细的磁力、重力测量；1975年在重、磁异常交汇处打钻，导致了这一巨大规模矿床的发现。经过后期工作，确信高重力异常并非玄武岩引起，而是来源于含大量赤铁矿的角砾岩。尽管如此，新的找矿思路对发现奥林匹克坝矿床还是起了重要作用。

在我国，在对西成盆地超大型铅锌矿的延伸进行预测和在确定与评价内蒙古四子王旗热水沉积型萤石矿床时，层控矿床成矿理论也起了一定作用。

4．新矿床类型的发现

经过百余年地质界及矿业界的共同努力，一些主要金属如铁、铜、锰、铬、镍、铅、锌等的矿床类型已基本定型，即很难再发现有重要意义的新矿床类型。如铜矿床类型多年来不外是砂岩型、斑岩型、夕卡岩型、块状硫化物型、陆相火山岩型等几种。在我国还可以加上东川型。70年代奥林匹克坝超大型铜-铀-金综合矿床的发现在类型上突破了老框框，但迄今为止，在世界范围内还没有发现第二个在成矿元素组合、产出地质条件、矿化类型等方面与奥林匹克坝相类似的矿床。除奥林匹克坝这一特殊类型外，多年来未见到有关铜矿床新类型的报道。

但对一些稀有金属、稀有元素来说，由于它们在矿石中含量较低，利用历史较短，与它们有关的成矿作用在有些方面尚未被认识，因而新矿床类型被发现的可能较大。这里，以两个在80年代找到的新矿床类型为例，说明在它们被发现的过程中，新的成矿思路的作用。

多年来，锆的工业矿物只有锆英石一种。锆英石的工业矿床类型也只有砂矿一种（主要是海滨砂矿）。含锆英石较多的伟晶岩和碱性花岗岩迄今为止都尚未得到工业利用。长期以来人们一直认为锆矿床只能是锆英石的富集体。

80年代在蒙古西部科布多附近的一个碱性花岗岩中发现锆含量很高（Zr 1.5%[1] ～

---

[1] 这里指质量分数，即物质B的质量占混合物质量的百分比。质量分数（w_B）包括过去使用的wt%、ppm（10^{-6}）、ppb（10^{-9}）。本书中凡含量以百分数、千分数、10^{-6}、10^{-9}表示且未加说明者，均为质量分数。

2.5%)。有重要意义的是锆主要不以锆英石形式存在，而是以水硅钠锆石（$Na_2ZrSi_6O_{18}\cdot 3H_2O$）到水硅钙锆石（$CaZrSi_6O_{18}\cdot 2H_2O$）的类质同象系列存在。这种含水的锆的硅酸盐矿物很可能不是岩浆结晶分异的产物，而是后期热液蚀变的结果，即锆英石遭受蚀变的产物。目前，对这个矿床的地球化学研究还在继续，但可以肯定的是，锆不仅在岩浆期富集于锆英石中，而且在一定条件下也可以在岩浆期后热液中搬运、富集。这是对锆的地球化学行为的新认识。

绿柱石矿床一般含于酸性伟晶岩中，而含铍花岗岩很少具工业开发价值。这些都说明铍的富集成矿只发生于酸性岩浆演化的晚期阶段。这几乎成了多年来铍矿床形成的唯一模式。但80年代在南美的发现动摇了这一成矿模式。

1981年在巴西中部偏西的Santa Terezinha的太古宙绿岩带中的科马提岩中找到绿柱石矿床，约1/10的绿柱石可达到国际标准的宝石级。科马提岩发育典型的鬣刺构造，岩石化学特征是MgO大于20%、Na_2O+K_2O小于0.9%、TiO_2小于0.9%、CaO/Al_2O_3大于1、Cr 1750×10^{-6}、Ni 1240×10^{-6}。科马提岩受到强烈的钾化，金云母、黑云母、滑石、碳酸盐很发育，甚至出现黑云母岩、绿泥石岩等。矿床附近有太古宙钾质花岗岩出露，但对此岩体与绿柱石矿床是否有成因联系这一问题，目前尚未进行研究。据了解，南美另一国家哥伦比亚也曾在太古宙绿岩带的科马提岩中发现绿柱石矿化。

5. 对若干矿床类型开展了系统而深入的地球化学研究

近年来国外矿床地球化学界对某些重要的、分布较广的矿床类型开展了系统而深入的地球化学研究，这对找矿评价、矿石加工利用及成矿理论均有重要意义。限于篇幅，此处只作极扼要的回顾。

在美国中西部密西西比河流域及附近出露若干大型—超大型铅锌-萤石矿床，主要赋存于古生界的碳酸盐岩建造中。经过仔细研究，这些所谓密西西比河谷型铅锌矿床都具下述地球化学特征：矿石放射成因铅十分富集，其$^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$、$^{208}Pb/^{204}Pb$三组比值均高于世界上具同样地质环境、控矿条件、物质组成的铅锌矿床，如中国南方产于古生界—三叠系碳酸盐地层中的若干层控铅锌矿床；成矿温度小于200℃；气液包裹体中见NaCl子晶、石油等，盐度高，常大于15%❶。看来，其成矿环境长期处于稳定状态，成矿物质是壳源的，成矿流体与油田卤水有关。

不整合脉型铀矿床是70年代后主要发现于澳大利亚中北部和加拿大中西部的新铀矿类型。由于矿石品位高，矿床常赋存于中元古界不整合面之下，或在下元古界中，或在太古宇中。中元古界未变质，多见砂质岩石，而不整合面下岩石一般受到绿片岩相到初级角闪岩相的区域变质作用，有时含石墨层。矿化年龄大致为1300～1600Ma。成矿温度为中低温。在个别这一类型矿床中发现有工业含量的金和钯与铀共生，甚至是单一的含钯金矿床。这说明了稳定元素Au、Pd在一定条件下可以变得较活泼，且与活泼元素U共生。

加拿大东南阿比蒂比太古宙绿岩型金矿床可能是目前研究程度最高的金矿群落。在众多的研究成果中值得关注的是：金矿成矿滞后于成岩数千万年到100～200Ma左右，多发生于新太古代到古元古代；金矿多形成于中温阶段（200～350℃）；金矿床可赋存于绿岩带的任何岩类中，如一些重要金矿产于此带中的太古宙正长岩中。

---

❶ 盐度即质量分数，一般指相当于NaCl的盐类物质的质量分数（$w_{NaCl\ eq.}$），下同。

四、矿床地球化学在国内的发展概况

近30年来，国内矿床地球化学事业发展很快，这里只选择若干方面简略讨论。

我国矿床地球化学事业的发展是和“任务带学科”的方针密切相关的，因此大量工作与主要成果均和生产任务有关。这点可通过若干实例加以说明。

多年来我国东部进行的找铀与铀矿床研究成果说明，由于我国岩石圈发育的若干特点，我国的铀矿床在成矿机制、成矿时代、矿床类型等方面与世界一些主要储铀及产铀国家不同。如南非、加拿大、澳大利亚等国家均产出古砾岩型铀矿和不整合脉型铀矿，这两种矿床类型占它们储、产铀量的大部分。我国则以火山岩型和花岗岩型铀矿为主，也有碳硅泥岩型及砂岩型铀矿。在铀矿形成时代方面，南非、加拿大、澳大利亚等国均以1500～2500Ma为主，我国则多为中生代末和新生代。一老一新，相差悬殊。这种中国和西方铀矿床地球化学主要差别的制约因素是地壳活动的频率及强度。

70年代进行的寻找富铁矿的工作促进了铁矿床地球化学研究的发展。初步归纳一下，大致有如下的进展：我国有岩浆型铁矿床的发育；热水沉积型铁矿床在我国有一定分布；除古老条带状铁矿外，还有海南石碌、甘肃镜铁山、新疆式可布台和莫托沙拉等类型，其地球化学特点是铁矿层之下可出现铜矿化（镜铁山、陈家庙、石碌等），之上则有锰矿化的发育，有时铁矿层之间还可以有铅锌矿化；从氢、氧同位素组成看，我国前寒武纪条带状铁矿中的富铁矿石主要有两种成因，一为沉积成因，即与贫铁矿石相同，一为后期大气降水热液改造成因。与乌克兰、澳大利亚、美国、加拿大等产铁国家不同，我国条带状铁矿多形成于太古宙，而不是古元古代，组成上多为氧化矿石，变质深，不象元古宙铁矿组成上多硅酸盐相、碳酸盐相，且变质浅，后者较易形成风化壳型富铁矿；我国陆相火山岩型铁矿有一定发育；我国沉积菱铁矿床常受到后期改造，带有某些中低温热液矿床的面貌等。

70年代后期层控矿床地球化学在我国方兴未艾。提出的层控矿床（不包括沉积矿床）的成矿作用至少有五种，即改造、热水沉积、沉积-变质、沉积-岩浆叠加、沉积-风化及上述作用的复合。由于我国地壳发育的若干特点，成矿作用多种多样，导致层控矿床发育较多，其中有一些是国外少见的，如热水沉积成因的内蒙古四子王旗萤石矿床、川鄂湘赣二叠系中的黑滑石矿床、黔东湘西下寒武统中的重晶石矿床等，改造成因的众多层控金矿、汞矿、锑矿等。我国不同时代不纯碳酸盐地层的广泛分布使其中赋存的层控矿床较多，如南方的铅锌矿、汞矿、菱铁矿、雄雌黄矿、水晶矿床等。层控矿床成矿作用是内生和外生作用的统一，过去的某些争论常常是由于只强调了一种作用而忽视了另一种作用而造成的。

近十余年来由于我国金矿事业的迅速发展，金矿地球化学成果较多，对金矿床的时空展布、形成机制与成因模式等方面的认识较过去更深刻一些。在地球化学方面我国金矿常具下述特点：金矿多无成矿专属性，可赋存于任何种类岩石中，但在一定地区常较多地产出于某一类岩石中；无论何种类型金矿床在我国形成时代均较新，如绿岩型金矿在加拿大、澳大利亚、巴西、南非等主要产金国家皆形成于新太古代—古元古代，而我国北方绿岩型金矿成矿时代多在中生代；在金矿床中，金多呈独立矿物（如自然金、银金矿、碲金矿等）形式出现，即使它们粒度甚小（仅0.n～0.0n μm），也是如此（大量观察说明这些微细金矿物多在硫化矿物边缘以及裂隙、晶隙中出现。对金矿石用多种微束方法分析均

未找到金在矿物中以类质同象形式出现的证据)；我国砂金矿床密集区多在高寒冻土地带，与原生金矿无空间联系；金的化学搬运意义决不亚于机械搬运；金在中低温条件下可以活化、迁移、富集成矿，我国绿岩型金矿床多属中温矿床，而卡林型金矿多属中低温矿床，这些矿床的矿物共生组合与围岩蚀变类型也证实了这一点；有机质及生物（如细菌、藻类）在某些类型金矿床的形成中扮演了重要角色。

五、矿床地球化学的若干重要生长点

学科生长点指带有突破性的理论或见解的新进展。生长点的提出可以带动整个学科向前发展。每个学科在其向前迈进的过程中都会逐渐提出若干有别于其他学科的生长点。

矿床地球化学的生长点大致有如下几个。

1. 多成因论

多成因论指矿床在成矿物质来源、成矿作用和成矿过程等若干方面常不是单一的，而是多种的。这主要指某一类型矿床而言，至于某一具体矿床，则有可能是单一成因或多成因的。

多成因论是近20余年来在许多国家矿床地球化学界议论较多和引人注目的论点。看来，对这一问题已取得了共识，因为，某些看来成因比较单一且无争议的矿床类型都有可能是多成因的。

试以铜镍硫化物矿床为例。它是超镁铁—镁铁质岩浆发生熔离作用的产物，出现于岩浆期和岩浆热液早期。许多铜镍硫化物矿床是这样形成的，也是多年来公认的唯一的成矿模式。

但这一模式并不能套用于所有产于基性岩—超基性岩中的铜镍硫化物矿床。譬如，这一成因模式认为，Cu、Ni、S等主要成矿元素都来源于基性、超基性岩浆。在20多年前，对这一点是没有争议的。但近年的工作发现若干超大型铜镍硫化物矿床中的硫并非主要来自岩浆，而是来自围岩中的硫酸盐。俄罗斯诺里斯克铜镍矿床硫化物$\delta^{34}S$值为大的正值，远离基性岩浆的零值附近，而与围岩三叠系中硫酸盐的还原硫的$\delta^{34}S$值相当，这说明除了岩浆来源的硫是当之无愧的硫源以外，对某些铜镍矿床还应考虑来自地层中的硫。

诱导岩浆进行熔离作用致使铜、镍富集成矿的机制可能也不止一种。如有人指出，加拿大肖德贝里超大型铜镍矿所在的基性岩—超基性岩的岩浆的熔离及分异机制是由于陨石冲击作用引起的。除了矿床围岩中所发现的大量冲击锥、冲击角砾岩之外，含矿基性、超基性岩的稀土配分模式也不同于地幔岩石的，而带有地壳混染的特点。这些都说明了不应排除陨石冲击诱发岩浆熔离及分异的可能。

甚至，某些岩体中铜镍矿化的非岩浆和非岩浆热液成因也是应予以考虑的。目前，至少已在美国西北的怀俄明州及加拿大东部安大略省找到两处产于基性岩中的铜-镍-铂族矿化，它们与岩浆熔离或岩浆热液没有直接成因联系。首先，这两处的矿化都受糜棱岩化及破碎带复合交汇部位的控制，表明矿化发生于岩体固结之后。其次，矿石具充填交代结构，而不具岩浆不混熔产生的结构、构造，如海绵陨铁结构、乳滴状不混熔结构等。矿石测温工作说明，矿化形成的温度小于335℃，即处于中低温阶段，这与围岩蚀变以硅化、绿泥石化、绢云母化为主的现象也是一致的。另外，铂、钯以碲化物和碲铋化物为主，也说明其形成温度不高。

与稀土元素类似，铂族的六个元素化学性质十分相似，但在中低温条件下的热液运移

中可能导致较大的分馏。在上述两处矿床中，矿石具高含量Pd，Pt为次，Pd：Pt比为18：1，而Pd：Pt：其他铂族元素则为1800：100：1，这说明了在中低温条件下钯具有很大的活动性，与一些同样也是中低温条件下形成的不整合脉型铀矿所含铂族元素以钯为主的报道也是一致的。这些实例说明在铂族元素中至少铂、钯可以在非岩浆热液中搬运和富集成矿，铜、镍就更不用说了。

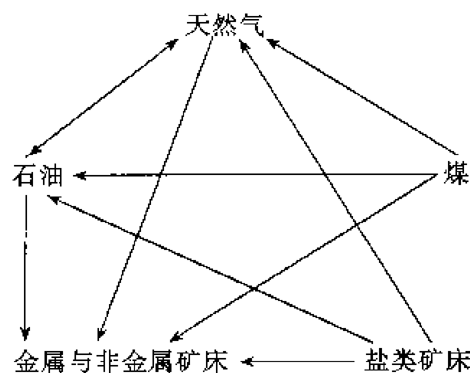
关于夕卡岩和夕卡岩矿床的多成因问题，作者曾于1976年就作过论述。当时确认，在若干条件下都可发育夕卡岩和夕卡岩矿床，即酸性岩浆岩与碳酸盐岩石接触带、火山岩与次火山岩接触带、区域变质岩和混合岩化岩石接触带等。近年来，又论述了某些夕卡岩铅锌矿床之Pb、Zn、Mn等至少部分来自地层和日本若干夕卡岩矿床形成过程中有大气降水参与的观点；论证了长江中下游某些夕卡岩是由酸性岩浆直接贯入形成的，而并非岩浆热液起因。看来，夕卡岩和夕卡岩矿床在物质来源、成矿作用和成矿过程等方面决非过去设想的那样单一。

又譬如，花岗岩类的成矿作用也是多种多样、多成因的，并不象过去设想的那样单一，即局限于考虑岩浆期后气液的成矿作用。近年来的大量工作证明，这种成矿作用只是花岗岩类多种成矿作用的一种。其他成矿作用还有：已固结的花岗岩类经热液淋溶，某些元素因此而被活化、运移并富集成矿（实例是华南花岗岩型铀矿床）；花岗岩类的侵入导致被侵入地质体中某些元素的活化而富集成矿（实例是某些绿岩带中花岗岩侵入体周围的金矿床）；某些沉积矿床被后期花岗岩叠加后，物质组成发生变化，变成另一种矿床（如湖南棠甘山沉积碳酸盐锰矿床受后期花岗岩作用，局部形成硫化锰矿床）；花岗岩型风化壳矿床（如一些高岭土矿床等）。

2. 金属矿床、非金属矿床、盐类矿床、煤、石油、天然气等矿产资源之间的有机联系

长期以来，地学界对金属矿床、非金属矿床、盐类矿床、煤、石油、天然气等矿产资源是分别处理、分别研究的（只有油、气是统一在一起的），很少考虑它们之间存在着的内在的有机联系。这种分割局面，在我国由于生产、教学和科研的分工与各自为政，更加突出一些。

譬如，在过去，找煤的与找油的是不碰头的，因为含油盆地与含煤盆地无论在时代、组成、发育历史、有机质类型等宏观和微观方面都不相同。当然，油气与金属矿床就更风马牛不相及了。至于盐类矿床和金属矿床，人们也很少从形成机制方面考虑它们之间的联系。



但是在自然界，无论是在有机世界或无机世界，它们是统一的、互相联系的。近20年来人们的实践完全证明了这一点。下面，试以一个简单图解来说明已被人们认识到的某些联系，相信随着时间的推移，更多的、非表面的联系将会不断被发现。

首先，煤系中分散的有机质可以转化为气态或液态烃，经过运移富集形成油气藏，即所谓的煤成气和煤成油。据了解，我国已知天然气储量中约有1/3是煤成气，这充分说明了煤成气作用的重要性。新近开发的吐鲁番－哈密盆地

是煤成油的实例。至于盐类矿床，它们与碳酸盐岩一样，具备了生油和生气的可能。

再来看油气与金属成矿的联系。70 年代在从欧洲北海向东经过荷兰、德国北部直到波兰北部的上古生界成煤带或气藏中发现了汞，仅在前东德的土地上，天然气中的汞含量就达 4000t，如按我国汞矿规模归类，是四个大型汞矿床的汞储量。这就是说，天然气藏同时是汞矿床。反过来，在国内外一些汞矿床的气液包裹体中也发现了甲烷。在黔东湘西汞矿带的含矿地层——寒武系中找到不少固态沥青脉。傅家谟等曾论证了这些汞矿床曾经同时是古油气藏，后者为后期地壳运动所破坏，液态烃转化为气态和固态的有机质。

油气形成工业聚集的机制类似于某些金属成矿的机制，即地层中分散的有机质转化为烃类之后迁移富集而形成油气藏，与地层中分散的金属活化转移而富集成矿的过程具有同一性。这样，油气从生油层转移到储油层的道理类似于金属从矿源层（岩）转移到矿床的道理。当然，也存在若干重要不同点。由于矿源层常含较丰富的有机质，而金属又常为有机质所吸附甚至形成金属的有机化合物（如钒卟啉等），因而在某些情况下金属成矿和有机质成油气之间的关系就更密切了。因此，在某些油气藏中有 Au、Ag、Hg、Sb、As、Pb、Zn 等金属的相对富集是完全可能的，富集而形成工业规模也是应予以考虑的。

同样，煤系中分散有机质有可能与某些分散态金属共生。在后期地质作用中，富集了的金属，如某些可呈气态或易溶态搬运的金属，可以赋存于煤成气中，也可以形成独立的金属矿床。煤层本身，特别是较近形成的褐煤中 Ge、Ga、U 等金属元素含量可能较高，因而其利用价值很高。

盐类矿床被视为化学沉积矿床，是典型的外生矿床，似乎不可能与内生矿床有成因联系。但在某些红色沉积盆地中，层控砂岩铜矿之上盘或下盘常有盐层出露，因而不排除在铜的后期改造富集阶段，卤水起了一定作用。邯邢式铁矿的成矿作用与闪长岩类的钠长石化关系密切（钠长石化愈强烈，铁矿化愈佳），而闪长岩类的钠化被认为与其侵入到中奥陶统的含盐建造有关。闪长岩与盐溶液的相互作用导致闪长岩类中 Fe 的析出、富集，而 Na 则与 Si 结合，形成钠化。从邯邢式铁矿中所赋存的黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 常具高正值来看，硫来源于地层。

卤水中可含大量天然气，形成重要气藏。

在自然界，金属矿床与非金属矿床的联系就更普遍而密切了。首先，不少重要金属矿床同时就是重要非金属矿床。譬如，湖南柿竹园矿床是一个大型—超大型钨铋锡钼矿床，同时它也是一个规模很大的萤石矿床。可以回收大量黄铁矿的铅锌矿床是相当多的。它们既是金属矿床，也同时是非金属矿床。

若干非金属矿床的工业矿物常是金属矿床的蚀变矿物。如某些陆相火山岩型铅锌矿床中发育了叶蜡石化、粘土化、沸石化等蚀变类型，铅锌矿床在空间上与一些独立的叶蜡石矿床、粘土矿床、沸石矿床等形成一定的矿床组合。这种密切的空间与成因联系不仅对找矿有重要意义，而且对探讨陆相火山岩的成矿机制与规律必有所裨益。

形成金属矿床的若干重要机制，如改造作用和热水沉积作用等在非金属矿床的形成过程中也同样重要。如一些水晶矿床、冰洲石矿床等就是改造成矿作用的产物。

3．成矿作用的演化

地球化学既是研究地球及若干天体的化学组成、化学作用和化学演化的学科，则成矿的化学演化应当是矿床地球化学研究的内容之一。对这一内容的研究不仅有重要理论意

义，而且对宏观找矿也具现实意义。作者曾指出，成矿作用总的演化趋势是由简而繁。在地质历史早期，成矿作用本身较简单，所涉及的元素及成矿物质较少，但随着时间的推移愈趋复杂、多样化。另外，总的成矿演化趋势之上又叠加了若干周期性因素。

与成矿演化有关的问题之一是矿床的时控性。目前，矿床受时间制约的现象引起很大关注，但对时控原因的研究仍处在初期探索阶段。这之中有不少问题值得深思与讨论。譬如，在太古宙和古元古代没有发育铅矿床，那时只出现锌矿床和铜锌矿床。大约在1700Ma前，似乎突然出现了铅的大规模成矿作用，导致诸如澳大利亚布罗肯山超大型铅锌矿床、我国内蒙古狼山一带铅锌矿床的形成。铅矿化从几乎是零突然猛增至超大型的演化机制还没有得到合理的解释。同样，稀土矿化也几乎在“一夜之间”身价百倍，即在中元古代之初在白云鄂博和奥林匹克坝都形成了超大型规模的矿床，在其他一些地区，如云南迤纳厂，也有同时代含铁建造中稀土富集的报道。但在太古宙和古元古代的含铁建造中，稀土含量只是维持在克拉克值左右，无法用来解释表面上似乎是突如其来的富稀土矿化都发生在同一时期这一现象。

另外一些时控矿床的出现可以得到较合理的解释。如最早的鲕状赤铁矿-鲕绿泥石矿床，像河北宣化一带的宣龙式铁矿，出现于古元古代之末，大致与大气圈中游离氧的大量增加有关。但如果追根到底，探究导致大气中氧含量大量增加的原因，到目前为止仍是众说纷纭。

若干活泼元素，如Hg、Sb、As（雄黄、雌黄）等的成矿主要发生于中生代晚期和新生代，我国情况亦然。原因是这些矿床有可能在地质历史更早时代发育，但在后期地壳运动中被破坏、迁移、重新富集成矿，因而保存下来的主要是中新生代形成的矿床。当然，如果矿床所在地区在地质历史中长期处于十分稳定状态，则早期的Hg、Sb、As矿化也可以保存下来。加拿大赫姆洛新太古代形成的金矿床中有Hg、As、Sb与之共生，芬兰太古宙的若干辉锑矿矿床的发育是这方面的实例。

工业膏盐矿床在世界范围内主要是新元古代以后才形成的。在这之前是否没有膏盐矿床大规模发育的条件？是否因膏盐矿床较易受到后期地壳运动的破坏，因而元古宙及其以前形成的膏盐矿床难得保存下来？对这些问题目前尚无定论，而且讨论也较少。

六、矿床地球化学近期内宜开展的若干重大科研课题

根据前述矿床地球化学的国内外概况及学科生长点，结合国民经济对矿产资源的需求，建议在“九五”及稍后宜在矿床地球化学领域考虑开展下述重大科研课题。

1．贵金属成矿作用的地球化学研究

金、银、铂族元素在国民经济及科学事业中的重要性与需要量与日俱增，但贵金属矿产资源在我国形势严峻，处于“等米下锅”状态。

另一方面，国内外对贵金属矿床的研究程度也逊于其他金属矿床的，这不仅影响了成矿理论总体水平的提高，也对贵金属找矿带来消极影响。因此，应大力加强我国贵金属成矿作用的地球化学研究。

可列举若干事实说明这一情况。譬如银，一直到今天不少矿床界人士还认为银主要作为伴生组分从铅锌矿床中回收，缺少银的独立矿床。实际上近年来国内外都有若干独立银矿床被发现的报道，包括砂岩型、硫盐型、含碳岩系型等，但为数尚少。它们的共同特点是形成温度低，产于未变质沉积岩中，具有硅化、粘土、绢云母化等蚀变，矿物组成较复

杂。对这些独立银矿床国内外研究程度尚低，它们的形成机制、分布规律、地球化学特征等都有待深入研究。

铂族元素长期以来都是从铜镍硫化物矿床中顺便回收的，少量也来自铬铁矿床。仅在不久前在南非及美国找到两处以采铂族为主的矿床。铂族元素矿床的地球化学研究程度很低。过去一直认为铂族只能富集于岩浆和早期岩浆热液阶段（温度大于 500℃），最近才发现两处经过非岩浆热液搬运富集，在小于 335℃ 的中低温条件下形成的矿床。在中低温条件下铂族与金的共生问题最近才引起人们的关注。

十多年来，国内外在金的成矿地球化学领域作了大量工作，成果累累。但总的情况是起步较晚，尚有不少薄弱环节，诸如金的矿源层、活化迁移机制、有机质及生物成矿作用与金成矿的关系、砂金密集区及狗头金的形成条件、金矿床元素共生组合等。

将金、银、铂族的成矿作为一个整体考虑，国内外更少先例，但既然这些金属可在中低温条件下迁移富集，则它们完全可以在一定条件下同时富集成矿。本课题除分别研究金、银、铂族的成矿地球化学外，也将整体地探讨它们的成矿过程。

2．超大型矿床形成的地球化学机理

“八五”期间，攀登计划已列入“与寻找超大型矿床有关的基础研究”。由于本课题难度较大，学科面广，预期“八五”末，若干子课题尚不能结束，而且，还需开展一些新专题研究。若将这些问题集中起来，它们的一个重要方面便是“超大型矿床形成的地球化学机理”。

超大型矿床最使人困惑不解的现象是多种的、大量的元素都堆积在体积十分狭窄的空间内。如白云鄂博（REE-Fe-Nb）、柿竹园（W-Bi-Mo-Sn）、大厂（Sn-Sb-Zn-Pb）、金顶（Zn-Pb）、奥林匹克坝（Cu-U-Au-Ag-REE-Co）等超大型矿床，在几到十几平方公里内有时甚至是小于 $1km^2$ 的范围内聚集了数百万吨、数千万吨甚至上亿吨的金属。这些金属来自何方？是一个来源还是多个来源？是什么动力、介质、物理化学条件能搬运如此大量的、多种多样的金属？运移的距离有多远？它们为什么聚集在现在发现它们的地方而不是在别的地方？是一次成矿还是多次成矿？有些超大型矿床形成的时间很古老，如金川铜镍矿床、奥林匹克坝矿床，它们又怎样经历了十多亿年的沧桑变化而得以保留到现在？对这些问题的探讨包含大量地球化学内容。

3．水-岩作用与成矿

当对矿床成因的讨论停留在岩浆说、变质说、沉积说的阶段时，人们不会注意各种各样的水与各种各样岩石之间的反应及其与成矿的关系。近 20 年来，海下环流成矿作用及改造成矿作用的发现，以及对热泉、热流、热场的研究等导致世界范围的对水-岩相互作用的强烈关注。国际上水-岩作用学术讨论会已举行了八次，在其他综合性国际会议上水-岩作用也是重点讨论课题之一。水-岩作用不仅与成矿有关，也和水文学、地热学、地球化学、环境科学有关，建议列为“九五”地球化学甚至地球科学领域的重大课题。

其他如成矿元素的共生组合及其宏观意义、成矿元素的稳定性与活动性等也可列入矿床地球化学“九五”重大研究课题内，但课题不宜多，宜选择关键的、有牵动力的课题。

根据“稳住一头、放开一片”的原则，“九五”重大课题应属被“稳定”之列，应在人员、科研资金、实验观测装备等方面予以必要保证，对与之有关的开放实验室的运转、研究生培养及出版等工作也应给予有效支持。

第一章　矿床地球化学基本问题与任务

矿床地球化学是地球化学和矿床学的分支学科，是以各种矿床为研究对象，以现代分析测试和实验为手段，以历史地球化学的理论和观点为指导，来探讨和阐明矿床地质的基础问题的一门科学。近20年来矿床地质学和地球化学发生了深刻变革，与之紧密相关的矿床地球化学也随之获得了许多重要进展并成为最活跃、最有生命力的学科之一。

矿床地球化学的研究范围很广，有关成矿作用、矿床成因、矿床特征和矿石组分等所涉及的地球化学问题，均在其内。近年来，矿床地球化学不断向全球、向深部、向宇宙、向海洋扩展，向生物、向化学、向数学、向天文等学科渗透，涉及面愈来愈广，研究深度愈来愈大。作为矿床地球化学的研究主体——矿床，是在地球漫长的发生和发展过程中，经历长时期极其复杂的地质作用而形成的地质体，具有不可避免的复杂性。任何一个矿床的形成过程都是一个长期而复杂的过程。所有这些都决定了矿床地球化学有着丰富的研究内容和极大的综合性质。

我国矿床地球化学在近一二十年来发展十分迅速。当代科学技术新成就、新理论的广泛运用，使得新的地质事实不断被揭示，新的学术思想不断涌现，新的研究领域相继拓展，新的研究成果日益增多。尽管如此，矿床地球化学这门学科还未充分反映新的科学技术的成就，远远不能适应生产实践的迫切要求，仍然存在着一系列有待深入研究解决的问题和任务，特别是作为矿床地球化学所担负的最基本任务——充分阐明成矿过程中源、运、储等关键过程的机理以及查明各类矿石伴生组分分布规律等，均还远未得到令人满意的解决。

紧紧把握成矿元素地球化学性质及其在成矿过程中的源、运、储地球化学行为等成矿作用、成矿机制和富集规律问题，乃是矿床地球化学的核心研究任务，对提高成矿理论水平、有效指导找矿勘探和矿石的综合利用等，都具有十分重要的意义。

这里所说的“源”，即指矿床的成矿物质来源；“运”乃是指成矿元素的输运迁移；“储”即指成矿元素的聚集储存。只有深入研究、阐明成矿物质来源和在不同成矿能量释放作用下成矿元素的活化迁移机制和矿化富集主导因素，始能建立符合中国地质实际的综合性成矿地球化学模式和相关的矿床成因理论。兹以内生矿床研究的成果资料为基础，对成矿过程中源、运、储等关键环节的地球化学问题，作一综合阐述。

第一节　成矿物质来源问题

成矿物质，包括成矿元素以及搬运它的介质——成矿流体的来源问题是矿床地球化学的基本问题之一。200多年来地质学界的“水火”之争，反映在矿床地球化学领域即是矿源之争。

在研究开始阶段，限于当时的科学水平，对这个问题很难进行深入探讨。本世纪60年代前，在成矿理论上，岩浆-热液成矿理论占据统治地位，所有内生成矿物质均来源于

原始岩浆是这一理论的基石。因此，在60年代前对成矿物质来源的看法是相当单一的。从60年代到现在，由于新技术、新方法的应用及测试手段的提高和发展，传统的岩浆演化和岩浆分异成矿理论受到了极大的冲击，把成矿物质统统归之于上地幔玄武岩浆的观点已发生动摇，成矿物质来源问题又被提到了研究议程上来。近年来，大量研究工作证实多数内生矿床都具有成矿物质多来源的特点。多源成矿说无疑是现代矿床学的一大进步，也是近代矿床地球化学的一大特色。因而，重视成矿物质的多来源乃是今后矿床地球化学研究的趋势，这一领域所积累的新资料和所取得的新成就，必然会推动矿床学乃至整个地质科学基本理论的发展。

内生矿床的成矿物质来源，大体上主要有以下四种：①上地幔；②花岗岩类岩浆；③地壳上层（沉积岩、变质岩和岩浆岩）中分散的成矿组分（含矿建造或矿源岩）；④宇宙源。现分述如下。

一、上地幔来源

指成矿物质由岩浆自上地幔携带而来。在很长一段时间内，“幔源论”曾为以玄武岩浆分异为基础的岩浆-热液成矿理论所青睐，该理论把成矿物质统统归之于上地幔玄武岩浆。现在已有大量资料表明，这种观点有很大的片面性。目前较为成熟的看法是，以上地幔为主要物质来源的矿床只局限于以下几种类型。

1．与镁铁质、超镁铁质岩和部分碱性岩有关的矿床

这类矿床与直接来自上地幔的超基性、基性岩和部分碱性岩有时间上、空间上和成因上的联系，成矿物质主要源于地幔，在岩浆侵入上涌、分异演化过程中被带入上部地壳。例如我国攀枝花超大型钒钛磁铁矿，其矿质就是由大量铁质超镁铁质岩沿攀西裂谷上侵过程中从深部携带而来的。类似矿床还有南非的布什维尔德型层状铬铁矿床，加拿大的肖德贝里、中国四川力马河等铜镍硫化物矿床，钛铁矿-金红石-磷灰石建造（纳尔逊体），五元素（Ni-Co-Ag-Bi-U）建造以及与金伯利岩有关的金刚石矿床和与碱性岩有关的铌、轻稀土矿床。

2．与镁铁质火山作用有关的矿床

这类矿床与基性火山活动有一定内在联系，其成矿作用发生在岩浆结晶分异过程中或是在喷发期后火山热液自变质过程中。矿床成矿物质来源往往具有多源性，因为火山岩基底岩石的含矿性对矿床类型和矿化强度往往有一定的影响。但是，对绝大部分金属成矿元素而言，上地幔是一个重要的来源区。玢岩铁矿和块状硫化物矿床（MSD）是这类矿床中最重要的两个类型。

经过七八十年的研究，对玢岩铁矿的成矿机制已有了系统的总结。对其铁质来源问题，许多学者也作了大量研究，先后从碱质交代、围岩蚀变、微量元素、稀土和同位素特征等方面加以详尽的论述，一致认为铁质来源于火山岩浆本身（这种认识也还被有关的模拟实验所确认）。

块状硫化物矿床（MSD）一直是近20年来矿床地球化学的研究热点。现代海底火山喷气成矿系统的发现，为MSD的研究注入了新的活力，主要反映在对著名的南非塞浦路斯型绿岩带中块状硫化物矿床、加拿大沉积容矿岩层中的沙利文型金属硫化物矿床、日本新生代火山岩系中黑矿型矿床等的研究中。喷气成矿理论的兴起也给我国地质界掀起了一股强大的研究热潮。对许多成因上有争议的矿床，如辽宁红透山、内蒙古白云鄂博、甘肃

白银厂、青海锡铁山、陕西山阳桐木沟、河南大河、山西中条山、四川拉拉厂以及华南多金属硫化物矿床，都相继提出了海底火山喷气-沉积成因的观点，将它们归属于 MSD。引人注目的是，胡文瑄（1990）在近年来的科研工作中，论证了宁芜庐纵地区陆相火山岩盆地中一些大型甚至特大型硫铁矿的火山喷气成因，认为在一些特定的陆相火山盆地中也可以形成规模很大的 MSD。

关于 MSD 的成矿金属来源，绝大多数研究者赞成幔源的观点，即成矿流体从来源于上地幔的海底火山岩、次火山岩中萃取金属成矿元素或者说成矿元素直接来自火山岩浆。顾连兴（1989）归纳了五个方面的证据来证明这一观点：①野外地质证据；②金属元素比率；③铅同位素特征；④稀土元素特征；⑤模拟实验结果。

除了以上两类矿床具有明显的幔源特征以外，有些研究者还认为其他一些矿床也具有幔源的可能性。例如，随着近数十年来金矿地质地球化学工作的加强，人们认为太古宙绿岩型金矿的成矿物质也来自上地幔。传统的观念则认为绿岩型金矿具变质成因，变质流体有的富金，有的淋滤地壳中的金。西澳大学的研究者们提出了煌斑岩岩浆成因假说，其核心内容包括：①按球粒陨石组成模式，地核中应含大量金（含量为 500×10^{-9}），这些金可以通过地幔对流而上升；②煌斑岩浆是从深部地幔富金源搬运金的营力；③富金的煌斑岩浆上升到地壳时，要么与地壳物质发生反应产生长英质花岗岩浆——金的岩浆成矿模式，要么加入到变质热液循环系统中，将金释放，随后金进入变质循环流体——金的变质成因模式。这一观点得到了以下资料的支持：①煌斑岩金含量比一般岩浆岩高一到数个数量级（平均 87×10^{-9}）；②Letnikov 和 Vilor（1981）从实验中发现，高温的 Au-F 络合物在低水压力下水解，一旦这些络合物到达地壳，Au 完全可能从富 F 的煌斑岩岩浆中释放出来；③绿岩带及其中金矿床的碳同位素资料表明，碳是初生的，来自深部。当然，这一观点的正确性和普遍性还有待进一步的工作验证。但是，对于那些与煌斑岩共生的金矿床或者广泛出露煌斑岩的金矿区（如胶东）来说，这种观点还是有一定吸引力的。

总而言之，地质学发展到了今天，人们对成矿物质幔源论的认识也越来越趋于客观。即，上地幔决不象岩浆一元论者所认为的那样，可解释所有成矿作用，但是对某些类型矿床、某些矿种（尤其是铁族元素）来说，仍是一个最重要的成矿物质来源。

二、花岗岩类来源

指成矿物质来源于从花岗岩类岩浆析离出的热液中。花岗岩类是大陆地壳最重要的组成部分，它们不仅分布广泛，而且还常常与一些金属矿床在空间上密切相关，因而花岗岩与矿化的关系历来为广大地质工作者所关注。已有研究表明，华南许多大型、特大型金属矿床都与晚期、晚阶段花岗岩有成因上的联系，花岗岩化过程可提供相当量的成矿物质。关于这一点，最直观、最有力的证据是，混合岩化、花岗岩化过程中成矿元素活化转移现象的发现和蚀变花岗岩中碱质交代柱的建立。特别是碱质交代柱底部钾长石化带作为各种成矿元素活化转移带，已被认为是成矿物质来源的“基地”。不同成因系列的花岗岩与不同类型金属有关。陆壳改造系列主要与 W、Sn、Be、Nb、Ta、U 和 REE 以及部分 Au 矿化有关；同熔系列主要与 Fe、Cu、Mo、Pb、Zn、Au、Ag 等矿化有关；碱性系列主要与 Nb、Zr、Ga、U、Th 和轻稀土有关。花岗岩这种成矿上的专属性是花岗岩类成矿作用的一个反映，其中花岗岩类提供成矿的物质是重要的因素之一。此外，与花岗岩浆作用密切相关的热泉或火山喷气中都发现相当可观的成矿元素，这也被认为是花岗岩浆提供成矿物

质的证据。

与闪长岩（安山岩）-花岗岩系列中的花岗岩类，如花岗闪长斑岩、石英二长斑岩、花岗斑岩有关的斑岩型矿床是世界上金属矿种储量最大的矿床类型之一。在此类矿床交代柱的下部也发现有大面积的成矿元素浸出带——钾化带。对矿床稳定同位素（硫、氧、氢、锶、铅、钕）、稀土及单矿物中成矿元素丰度等方面的研究也证实了岩浆岩本身作为成矿物质来源的可能性。

近年某些研究者对与花岗岩类有关的一类矿床的成矿物质来源问题提出了新的看法，认为不可以简单地以流体可从岩体或围岩获得成矿物质为依据对其予以解释。对提供成矿物质最有意义的应是大规模的A型或B型俯冲机制，即下插的板块、板片等在强烈缩短、变质过程中，其中的成矿物质可被活化转移，从而提供物质来源；同时在下插过程中地表水分和挥发分（CO_2、CH_4、CO、HF和HCl）等组分被带入地下，随着温度和压力的升高，这些挥发分、Na和K等活动组分发生活化转移，形成的液体对俯冲板块、板片、推覆体和上盘岩石不断发生反应和置换，为上盘改造型花岗岩类的形成和与其有关的成矿作用提供了不可缺少的介质和物质。

这种观点强调了地壳水平运动过程中成岩成矿“侧向源”的重要性，在一定程度上解释了岩体、矿体及其有关断裂带在空间分布上的规律性，为大型、超大型矿床和矿带形成机制的研究提供了新意。但是，关于这一假说的更多的具体工作还有待深入，特别是应该解决俯冲板块、板片地球化学性质，成矿专属性，成岩成矿时间差以及成矿元素富集机制等方面的问题。

长期以来，花岗岩类及其成矿作用一直是地质学研究的重点问题。近一二十年来，矿床地球化学在此方面作出了巨大的贡献。但是，由于问题本身的复杂性，至今尚未得到全面的、彻底的解决。而另一方面，一个新的问题却越来越引人关注，即花岗岩成矿作用往往与其源岩分熔的区域基底岩石的地球化学性质有关。例如，徐克勤（1989）指出：花岗岩基底构造层的性质在区域上的变化是影响矿化花岗岩分布的因素之一。岩石化学成分很接近的花岗岩往往在不同地区表现出截然不同的矿化特征。如，华南地区东部产钨，西部产锡，铌（钽）矿床则主要分布在隆起区邻近坳陷区的边缘地带。

近年来随着对地质年龄、同位素及稀土等方面研究的加强，发现很多产在花岗岩中的矿床的成矿物质与沉积岩层有关。例如，华南超大型钨、锡矿床的分布以云开大山为界，构成的东钨（柿竹园、漂塘、西华山、大吉山等）西锡（大厂、个旧等）的格局就是由于云开大山以东基底为龙山群，而以西为四堡群所致。

总之，现在已有越来越多的地质学家开始注意成矿物质来自矿源层和两侧围岩的可能性。

三、来源于含矿建造（或矿源岩）

指成矿物质来自地壳上层（沉积岩、变质岩和岩浆岩）中分散的矿物组分。自本世纪中叶以来，矿床成因岩浆论受到怀疑和批判，从而逐渐让位于带有更多“水成论”色彩的成矿理论。现代成矿理论的特征之一就是重视沉积成岩作用和对含矿建造（矿源层、岩）的研究。

含矿建造是含有一系列含矿层位（即成矿元素初生富集层位）的沉积建造，是由含矿层位与非含矿层位共同构成的一套地层组合，包括与该建造形成有关的、彼此共生的火成

岩组合——主要是火山活动产物。在含矿建造中，相当一部分层位不一定是金属的初生富集层位（即非含矿层位），然而这些非含矿层位与含矿层位之间有密切的时空和成因组合关系，并且非含矿层位可能含有与矿化有关的其他成矿元素和矿化剂，如 As、Cu、Sb、W、S、Cl 和 F 等。在一定的后期地质作用影响下，非含矿层位和含矿层位之间可发生大规模的物质交换，并可能发生相互转化。因此，它们对所构成的含矿建造和有关成矿元素来说是一个整体。尽管含矿建造本身并不直接形成矿床，但它是后期各种矿化作用的主要物质来源。

已有的研究证实了某些金属含矿建造的存在。通过对华南成矿域多年的系统研究，已经确定了不同时代多种类型的含矿建造。近年来对江南古岛弧金矿成矿带的研究，从东到西依次确定了以下几类元素组合的元古宙基底含金建造（如表 1-1 所示）：浙江双溪坞群为 Au-Ag-Cu 组合，赣东北双桥山群为 Au-Ag-W-Cu 组合，赣西北九岭群为 Au-Ag-As-Sb-Sn 组合，湘东北冷家溪群为 Au-As-Sb-W-Pb-Zn 组合，湘西北冷家溪群、板溪群为 Au-Sb-W-Hg-As 组合。

表 1-1　江南地区元古宇基底含金建造

地区	层位			元素丰度（A 行）和富集度（B 行）①								
				W	Au	Ag	Sb	Hg	As	Cu	Pb	Zn
浙北	双溪坞群		A	—	68.2	330	0.5	15	2.0	125	13	104
			B	—	37.9	6.6	2.5	0.2	1.3	5	0.7	1.5
赣东北	双桥山群	上部（漆工群）	A	10.16	5.1	110	0.75	4.5	14	49	44.5	111
			B	5.3	2.8	2.2	3.8	0.06	9.3	2	2.2	1.6
		下部（九岭群）	A	7.4	2.5	50	0.6	10	15	54	37	143
			B	3.7	1.4	1.0	3	0.1	10	2.2	1.9	2.0
赣西北	双桥山群（九岭群）		A	11.8	—	7.0	<2	—	9	231	26.4	89
			B	5.9	—	1.4	<10	—	6	9.2	1.3	1.3
湘东北	冷家溪群		A	5.1	4.4	57	1.87	9.3	17.2	30.5	37.4	142.7
			B	2.6	2.4	1.1	9.3	0.1	11.5	1.2	1.9	2.0
湘西北	冷家溪群		A	10.1	1.8	—	23.1	—	29	177	80	190
			B	5.1	2.7	—	115.5	—	19.3	7.1	1	2.7
	板溪群		A	8.5	6.0	—	11.5	82	27.4	135	23.1	—
			B	4.3	2.3	—	57.5	1.0	18.3	5.4	1.2	—
上部大陆地壳平均				2.0	1.8	50	0.2	80②	1.5	25	20	71

①Au、Ag、Hg 的丰度单位为 10^{-9}，其余为 10^{-6}；富集度以泰勒等 1985 年发表的上部地壳丰度为标准。

②为泰勒 1964 年提出的地壳汞丰度。

这些含金建造往往控制了区内绝大多数较为重要的矿床。例如，浙北双溪坞群和其衍生含矿建造陈蔡群出露总面积不足全区 15%，但却产出了隆起带中 90%储量的金矿床及金矿点；湖南省境内内生金矿床（点）80%以上都产于冷家溪群和板溪群中；江南成矿带上几乎所有的大中型金矿（如沃溪、漠滨、黄金洞、西冲、王四林、金山、银山、璜山、中岙、西裘等矿）都受上述含金建造的控制。

除此之外，华南五省（湘、赣、浙、桂、粤）还存在着其他时代的含金建造，在这一广大区域内发育有以基底含金建造为主、盖层衍生含金建造为辅的多时代含金建造序列。根据它们的形成时代和所赋存的构造层，可划分为元古宇、震旦系—寒武系和后加里东期含金建造。

在华北区，金矿受某些特定层位或建造控制的现象也是存在的。涂光炽早就指出，太古宇鞍山群、辽西群、太华群等是我国层控金矿的矿源层。

已有研究还证实了华南地区存在着多时代的含钨建造。各时代地层中钨矿床的储量占有率和矿床、矿点数占有率如表 1-2 所示。

表 1-2 华南各时代地层钨矿储量和矿床、矿点占有率

地层时代	Pt	Є	O	S	D	C	P	T—J	合计
钨矿储量占有率（%）	21.26	25.57	1.67	0	42.66	6.60	0.66	1.53	99.55
钨矿床（点）占有率（%）	36	24	5.40	0.60	16.50	5.40	2.50	9.40	99.80

由表可见含钨建造主要有元古宇、寒武系、泥盆系和石炭系。各含钨建造特征、分布及相关矿例如表 1-3 所示。

表 1-3 华南地区的主要含钨建造

地层	含钨建造的沉积特征	典型矿例	分布地区
石炭系	滨海、沼泽相碎屑沉积 火山沉积	隘上 枫林	赣东、赣南、闽西
泥盆系	碳酸盐沉积 陆源碎屑-火山沉积	东坡 大明山	湘东南、粤北、桂中
寒武系	碎屑-碳酸盐沉积 陆源碎屑-火山沉积	焦里 万安	赣南、粤北、闽西
元古宇	优地槽火山碎屑沉积	沃溪	湘西、赣北等

大量事实表明，含矿建造作为一个地质实体是客观存在的，它完全可以作为后期矿化的物质来源。

目前，除了钨和金以外，对其他元素的含矿建造尚缺乏系统研究。既便对研究程度相对较高的含金建造而言，仍存在一些问题，其中尤为突出的是关于含金建造中金的丰度问题。有些研究者把对含金建造的研究简单地理解为单纯的岩石含金性调查，认为金的丰度值高的岩石一定是含矿建造，低者肯定不是，并针对金丰度不很高的含矿建造提出了质疑，认为它不能提供足够的矿质（尤其对大型矿床而言）。事实上，这种认识是较为片面的。

我们强调含矿建造是由一系列密切相关的含金层位和非含金层位构成的。一方面，含金较高的层位是含矿建造一个重要的组成部分，是含金建造显著标志之一。例如，赣东北双桥山群上亚群中段平均含金 46.7×10^{-9}、粤西震旦系 C 组平均 13.21×10^{-9}、浙北陈蔡群第二岩性段 8.5×10^{-9}、赣西北九岭群新民组 6.88×10^{-9}、湘东北冷家溪第五岩性组 6.3×10^{-9}，这些层位金的丰度均为上部地壳平均值（1.8×10^{-9}）的数倍乃至数十倍。含金建造中这些高金层位的存在对分布着绿片岩相或准绿片岩相变质岩的地区来说是合理的、重要的。另一方面，非含金层位在含金建造中的出现也是合理的。所谓非含金层位是指金丰度接近甚至低于上部陆壳平均值（1.8×10^{-9}）、含金较低的层位，如湘东北冷家溪群中第三岩性组金的丰度只有 1.9×10^{-9}，板溪群江口组第三岩性组只有 1.17×10^{-9}，五强溪组第二、三岩性段只有 0.50×10^{-9}、0.40×10^{-9}，赣西北九岭群宜丰组、棋枰组分别只有 0.71×10^{-9}、0.83×10^{-9}。这些低金层位与上述高金层位在空间上、时间上紧密相关，其岩石化学特征亦表明它们与那些高金层位在岩石类型和主元素组成上基本一致，原岩恢复的结果也是完全相同的。因而可以肯定地说，低金层位中金的丰度不可能是原始沉积物中的丰度。这就涉及到一个非常棘手的问题，即岩石原始含金性问题。

已有的含矿建造研究主要是围绕着已遭受不同程度变质作用改造了的各种变质岩展开的。现获得的各类变质岩的金的丰度能否代表该岩石的原始含金性，还值得进一步研究。

根据原岩恢复和微量元素拟合计算，推测浙北陈蔡群由 50% 砂岩 + 10% 粘土岩 + 40% 双溪坞群火山碎屑岩组成。按此模型，据双溪坞群金的丰度折算，则陈蔡群金丰度应为 17×10^{-9}左右，但实测该群金的平均含量仅为 3.5×10^{-9}。由双溪坞群经断裂变质、重熔形成的左溪混合石英闪长岩的金含量也远低于其原岩的，仅为 3×10^{-9}。

在我国华南一些主要金矿区常出现这样一个似乎“令人费解”的现象，即矿区地层金含量往往低于区域上金的平均含量，如在沃溪-西冲金矿床、矿点密集带内，以及漠滨金矿外围，存在着二个较明显的区域性地层金“亏损”带。湘东北、赣西北赋矿层位往往是一些低金层位。

在河台金矿区，混合岩化越强烈的地段，金的丰度越低，而且所有混合岩含金量都低于被改造的震旦系 C 组。胶东地区也有类似情况。

在我国华北一些金矿区分布地区，赋矿层位金丰度并不一定高。例如，夹皮沟、金厂峪、金矿区及小秦岭金矿区的赋矿层位金丰度比上部陆壳的平均值还低。与此相反，有的地层金丰度虽高，但其中完全不见金矿。这种情况国外亦多有报道，例如南非 Barberton 和 Pietersburg 两个绿岩带岩石含金都不高，但其中都有大量的后生金矿；而 Belingwe 绿岩带岩石的金丰度颇高，但却完全不见金矿床。

总之，大量的事实表明，岩石在成岩后期、变质作用期以及混合岩化、花岗岩化过程中，原始沉积时富集的金和有关成矿元素可能会部分或大部分流失，现存岩石的金含量只代表了若干次地质事件后的金丰度，并不代表岩石原始金丰度。现今岩石含金较高与金矿化之间没有必然的联系；相反，对金矿化最有意义的应是已流失的金的数量，金流失越多岩石本身愈贫金，因而含金建造中低金层位的出现是可能的，也是完全合理的。

在以往的研究过程中，一些研究者注意到了含金建造中这种高金层位与低金层位共轭并存的现象，并将之概括为“地球化学贫化-富集共轭现象”。上述“贫化”、“富集”是指岩石中金丰度值的相对高低，其实现存岩石金的贫化是较普遍的，“富集”是相对的。造

成含金建造中“贫化-富集现象”的因素是：①对整个建造而言，区域变质作用的程度在空间上的分布不可能完全均一，有强、弱带之分；②同一建造中，岩石类型有差异，其中金的赋存状态也就可能不同，抵御变质作用的能力也就不同；③金具强烈的地球化学活泼性。因此，各种因素导致不同层位（带）金的浸出量不同，从而呈现出“贫化-富集”共轭现象。

这种地球化学贫化-富集共轭现象是非常有意义的，既是确定含矿建造最有力的证据之一，也是区域成矿的显著矿化标志。建造中成矿元素高值带（层位）的出现反映了变质前建造富金的信息，是建造提供成矿物质的前提条件。对广大的绿片岩相或准绿片岩相地区，没有高值带的金矿建造是无法让人信服的；建造中成矿元素低值带的出现，反映了建造中成矿元素被活化的事实，是含矿建造供给矿质的证明。含矿建造中高值带与低值带相辅相成，平行共轭出现。低值带岩石中金的含量越低，表明其中流失的金的数量越多，这恰恰是确定含金建造的又一标志。

由此可见，判别含矿建造最可靠的方法就是确定岩石变质前的含矿性。然而要直接测定一种岩石变质前的含矿性几乎是不可能的。有人曾利用贵金属元素含量判别镁铁质、超镁铁质岩石的原始含金性，而对硅铝质岩石原始含金性的判定尚无成熟的方法。至于间接的判别方法，上述的“贫化-富集”无疑可以作为标志之一。此外，尚有一系列地球化学方法。从成矿元素背景含量、赋存状态、分布型式、元素相关性、稀土元素配分型式、稳定同位素（铅、硫、氢、氧、碳）组成特征、成矿地质年龄以及包裹体流体物理化学条件等方面可以对地层的含金性进行对比研究。

含矿建造的研究尚处于初级阶段，还具有广阔的前景和丰富的内涵，相信随着研究程度的提高，它将有助于我们更合理、更科学地解决有关矿床的物质来源问题。

四、宇宙源

指的是在地球发生壳状分异后从宇宙空间直接降落到地球表面的陨石、宇宙尘等矿质来源。在漫长的地质历史中，地外物质气化、蒸发、碎裂产生的尘埃物质也大量沉降到地球表面，经计算，地球每日要接受 3000 吨左右的宇宙物质。在地层、岩浆岩和深海沉积物中都已发现宇宙尘，表明宇宙物质确能参与地球演化。据报道，某些矿床具有宇宙物质的参与，例如在著名的肖德贝里铜镍硫化物矿床及我国青海锡铁山矿床中发现了宇宙尘。

近年对金的地球化学研究表明，其可能来源之一即为宇宙物质，如宇宙尘和陨石。现知陨石的金含量比地壳的要高得多，一般都达 $0.n\times10^{-6}$，而一些铁陨石的金含量则相当于金矿石的品位，达 $n\times10^{-6}$。在已知陨石中，铁陨石仅占 5%左右，其余为石陨石，而石陨石中的 90%以上为球粒陨石。根据这一比例和铁陨石与球粒陨石的金的平均含量，可算得陨石的金平均丰度大致为 240×10^{-9}左右。目前已知的最古老岩石年龄约为 3800Ma，假使地壳的年龄为 4000Ma，根据现有的资料，有可能对 4000Ma 年来由宇宙物质带来的金含量粗略地进行估算（见表 1-4）。由表可见，地壳中由宇宙物质带来的金大于地壳黄金总量的 1.3%。这已是一个可观的比例。根据这一统计，结合对地壳撞击构造研究资料的分析，可知直径达数十公里甚至上百公里的大型撞击事件可能对地壳局部的金丰度产生重要影响。例如，形成直径为 20km 撞击构造的巨型陨石，即可为陨落地点带来约 500t 的金。地壳中已知最大、最古老的撞击构造分别位于南非（阿扎尼亚）的弗里德福（Vredefort）和加拿大的肖德贝里（Sudbury），其直径为 140km 左右，时代在 1800～

2000Ma 之间。形成如此规模撞击构造的陨石质量，按粗略估计达 10^{12}t 数量级，可含 30 多万吨金。前者恰好位于约翰内斯堡西南部，那里是世界上最大的金矿产地；而后者除了 Ni-Cu 外，还含相当数量的 Co、Au 和 Pt。现多数研究者认为肖德贝里矿床可能与陨石撞击有关。地壳上最大的撞击构造与最大的金矿产区在形成空间和时间上的一致性，很难说仅仅是巧合。近年来所出现的有关金矿陨石成因的猜测，从理论上讲是可能成立的。至于宇宙源对其他金属矿床的形成所做的贡献，目前尚了解得很少。

表 1-4　4000Ma 年以来由宇宙物质陨落所提供的金总量估算

宇宙物质		单体质量	陨落速率或次数	陨落物质总量（t）	所含金总量（t）⑥	地壳中的金总量（t）⑦
宇宙尘埃		直径：$n \sim 800\mu m$ 密度：磁铁矿小球 $5 \sim 6g/cm^3$，硅酸盐小球约 $3g/cm^3$	每年 $10^4 \sim 10^5$ ②	4×10^{14}	1×10^8	8.6×10^{10}
陨石		<60t，平均约 10kg	每年 550 颗③	2.2×10^{10}	5.3×10^3	
巨型陨石	产生直径 720km 的撞击构造	$>2\times10^9$t①	约为每 2Ma 一次④	$>4.28\times10^{12}$	$>1\times10^6$	
	产生直径 >220km 的撞击盆地	$>7.5\times10^{12}$t①	约 577 次⑤	$>4.3\times10^{15}$	$>1\times10^9$	

①据撞击坑直径（D，km）与能量（E，J）之间的关系（$D=1.96\times10^{-5}E^{0.294}$）计算，取陨石的撞击速度为 16km/s；②据 Yabuki et al.（1976）和 Takahashi et al.（1978）；③根据近百年来陨落陨石的统计；④据 Glass（1982）；⑤据与月面的对比，已知月面有约 43 个直径大于 220km 的大型撞击盆地，假设有与月球同样的大型撞击事件，按地球表面积与月球表面积的对比得出；⑥设陨石的金丰度为 240×10^{-9}；⑦取地壳总质量为 28.56×10^{18}t，金丰度为 3×10^{-9}。

以上讨论了成矿物质的四种主要来源及有关矿床类型，但这并不意味着成矿物质来源类型与矿床类型之间有什么一一对应关系。其实几乎所有矿床的矿质来源都不是单一的，而是几种来源的混合。当然，对具体矿床而言，不同来源之间有主次之分或者在不同成矿期所做的贡献不一样，但这与我们所强调的矿床多成因、矿质多来源仍是一致的。

最后，需要补充的是成矿流体来源问题。以上讨论或多或少偏重于成矿元素的多来源。其实，成矿流体的来源也是多样的，而且在某种程度上更加复杂。成矿流体来源的核心问题是水的来源，对此长期以来就存在着激烈的争论。随着对矿床地质，氢、氧、碳同位素以及古水文地质、现代热水体系研究的深入，成矿热液中水的多来源观点逐步为人们所接受。据资料，有以下几种类型的水：岩浆水、大气降水、海水、同生水、变质水和地幔初生水。

岩浆水是指原始岩浆中含的水或来自岩浆的水。已有资料证明，矿化水溶液可以从岩

浆中析出，并常以卤化物、络合物等形式携带成矿物质。大气水来源于大气圈，参与大气循环，存在于地表及地表附近未固结的沉积物中；可在地下岩石中循环，萃取围岩中的盐类物质和成矿元素，形成含矿热液。海水参与热液成矿系统的主要表现是：在海洋环境的海底扩张带及裂谷带中，受热的循环海水可萃取流经围岩中的成矿元素和矿化剂，形成含矿热液。同生水也称建造水，是指封闭于古老沉积物孔隙中的水。同生水在深埋地热及其他热源体的影响下，可形成高盐度热液，具有很强的萃取成矿元素的能力。变质水是由于岩石在深部受增温增压作用而变质时形成的。岩石在变质过程中可以释放大量的水，这种水在压力驱使下向变质作用的前锋区及前锋区之前运移，并从原岩及流经的岩石中带走成矿物质。地幔初生水是指地幔脱气作用分出的高温水，其物理状态接近液体，可以以不同方式上升到地壳中参与成矿作用，近来不少研究者强调幔汁（CHACONS）的作用。

以上各种水溶液既可独立形成含矿热液、参与矿化，也可以发生混合而参与成矿，后一种情况往往更普遍。例如，在许多矿床中，大气降水与岩浆水混合。海水与岩浆水混合的现象也被证实。

成矿物质来源问题不仅非常重要，而且非常复杂，必须加强研究，这对探索成矿作用过程、矿床成因和成矿模式都具有重要的理论意义。不仅如此，加强矿源研究还同样具有不可忽视的应用意义：在明确找矿方向、预测找矿靶区及进一步开采矿床等方面亦具有重要的实用价值。

第二节　成矿物质的运移

即成矿作用中成矿物质的运移机制，其中包括成矿流体性质、流体迁移机制以及成矿组分迁移条件与形式等方面的内容。

一、成矿流体的性质

成矿流体的性质包括物理和化学两方面的内容，即流体的化学组成和所处的温度、压力、酸碱度以及氧、硫、二氧化碳的动态。成矿流体的性质与矿床类型和成矿流体的来源关系极大。不同类型矿床具有不同特征的成矿流体。例如，对南岭钨矿的研究表明，其成矿溶液具有高温、高压、盐度较低、密度较高的特点，是含 CO_2、F^-、Cl^- 等挥发分的弱酸性热水溶液；斑岩铜矿成矿溶液则为高温、高盐度的Na-(K)-Cl 型热液，演化趋势是 f_{O_2} 降低（$10^{-24}\sim10^{-37.5}$Pa）、f_{S_2} 降低（$10^{-1.5}\sim10^{-7.5}$Pa）、pH 值升高（3.5～3.8）、硫从高氧化态向还原态转变；江南型金矿成矿溶液以中—低温、中—弱碱性、中等盐度和还原性、富 HO_3^- 和 $\sum S$ 及贫氧为特征；玢岩铁矿成矿溶液为中高温，高盐度，高密度，富 S、Cl、Na 的碱性（pH＞9.06）溶液；块状硫化物型矿床的成矿热液则为中低温（＜300℃）、弱酸性、富含 Cl 的还原性（$f_{O_2}=10^{-33}\sim10^{-45}$Pa）的成矿溶液。

但是，具体矿床应具体分析。确定成矿流体的性质要以以下四方面研究为基础：①研究热液作用的产物，进行矿物共生分析以及围岩蚀变的研究，确定蚀变过程中元素的带入和带出、迁移和沉淀的物理-化学条件；②研究热液的残留物——矿物气液包裹体的成分；③研究正在进行中的热液活动，对火山地区热泉活动、矿物沉淀进行观察，研究地下热水及卤水的成分；④进行各种模拟实验。

此外，根据物理化学、热力学原理和方法，在共生矿物组合平衡的基础上，通过计算可获得成矿作用的 T、p、f_{O_2}、f_{S_2}和 f_{CO_2}等条件。基于同位素分馏原理的同位素温度计的应用也较为广泛，其优点在于与地质作用时的压力无关，测定低温尤其精确。同位素在探讨成矿流体物理化学条件方面的应用还不止于此。据研究，矿物 $\delta^{34}S$ 与 $\delta^{13}C$ 往往受成矿流体氧逸度、pH 值和温度、压力等条件的制约。反过来，矿石同位素组成特征又可以反映这些物理化学参数，如 $\delta^{34}S$ 值变化较大而 $\delta^{13}C$ 值相对较稳定，一般反映较高的 f_{O_2} 条件；$\delta^{13}C$ 值变化较大，而 $\delta^{34}S$ 值相对稳定则反映较低的 f_{O_2}；二值都较为稳定反映中等 f_{O_2}条件。对稀土元素地球化学特征的研究也有助于揭示成矿流体的性质，例如，稀土元素可以示踪热液中 CO_3^{2-} 的离子活度，这对热液铀矿化的意义尤为重要。又如 Eu 含量变化可以反映氧逸度的变化。通过共生或连生矿物对的研究也可以获得有关物理化学条件的信息，例如，利用夕卡岩矿床中共生的单斜辉石、石榴子石可以计算矿液的酸度，利用矿物自然连生组合可以探讨金在矿液中的存在形式等等。

总之，研究流体性质的方法很多，要根据具体情况选用最佳的方法，全面真实地反映其性质。

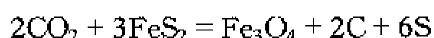
二、流体迁移机制

流体迁移机制包含两个方面的问题：一是成矿组分是如何进入到成矿流体中去的，二是成矿流体迁移的驱动力是什么。

关于成矿组分进入流体的方式，目前的研究尚不够充分，大概以吸附、溶解和络合三种方式为主。

吸附方式指的是，一些元素本身具有吸附其他元素的能力，但其本身不是矿质。在某种条件下，这些元素进入热液中时，其吸附的矿质元素也随之进入。溶解方式适合于可溶性盐，如 $CaSO_4$、KCl、NaCl 等，地层中这些盐类物质大多就是通过溶解作用进入热液的。费尔斯曼等人认为，成矿的金属元素从岩浆转入热液，主要是通过与 F、Cl、B 等矿化剂作用形成简单易溶的卤化物而实现的。但事实表明，以这种方式进入热液的金属元素非常有限。绝大部分元素是通过络合作用进入热液系统的。成矿流体中常含有大量的络合剂（F^-、Cl^-、S^{2-}、HS^-、CO_3^{2-}、OH^-等），能使许多金属成矿元素形成各种络合物。络合物的形成可以大大增加元素在热液中的溶解度和稳定性。下面以 Au 为例说明成矿元素的络合过程。

自然界中，金的主要存在形式是呈游离状态的自然金或是赋存在硫化物中的原子状态金。对矿化最有意义的也是这两种形式的金。这些金要形成络合物并进入热液，必须首先从载体（硫化物）中释放出来，然后从 Au^0 变为 Au^+（或 Au^{3+}）。此时，CO_2 会起重要的作用。CO_2 在连续流动过程中溶解硫化物：



$$2CO_2 + 3FeS_2 = Fe_3O_4 + 2C + 6S$$

黄铁矿中的 Au 由于地球化学亲合性，不可能继续残留于 Fe_3O_4 之中而游离出来。

不活泼的 Au^0，在氧化剂作用下（$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$、$C^{4+} \rightarrow C^0$、$S^0 \rightarrow S^{2-}$、$H^+ \rightarrow H^0$）转变成 Au^{3+}、Au^+。如在高温、酸性含 Cl^- 溶液中形成［$AuCl_2$］$^-$、［$AuCl_4$］ 等金氯络合物，在低温、中性含碱金属硫氢化物（如 NaHS）溶液中形成[$Au(HS)_2$]$^-$，在高温、碱性含碱金属硫化物（如 Na_2S）溶液中形成［AuS］ 。

此外，有些研究表明，在强烈构造应力作用下，某些元素本身结构发生改变（如原子的一些基本参数改变），从而使自身表现出新的化学活动性，或者利于其他元素活化。如非晶质碳在应力作用下向石墨转化时，其吸附的大量元素被释放而易于进入热液中，所以这也是元素活化的途径之一。

成矿元素的活化还涉及到能量因素，因而应当考虑应力积累和地热增温的影响。在这一过程中，地温升高、溶液酸碱度变化和水分的参与，都会促使元素活化。应力和能量积累到一定程度，会使地壳中岩石变形、破碎和位移，导致应力能量大量释放，有利于成矿元素活化。

关于流体驱动力最有意义的是温度差和压力差。虽然，重力作用对流体从高到低的运移也有驱动作用，但大部分流体的运移还是压力差的存在造成的。

作为流动的驱动力，压力差更具重要性。压力差驱使流体运移表现为两种作用，即毛细作用和定向压力作用。在成矿裂隙生成初始阶段，即在封闭裂隙阶段，应产生一个真空状态，如果这种裂隙的一端插入热液的积聚地段，矿液就会因压力差而被吸入裂隙中，深部静压力也会促使矿液挤入裂隙而上升。定向压力作用使成矿热液在构造应力作用下由高压区流向低压区。在构造活动强烈的区域，由于构造应力分布的不均匀性以及与构造活动同时陆续生成的裂隙或形变对于应力的释放，整个岩石体系空间各点的压力差必将发生新的调整，这种调整对在岩石体系各种空间中流动的流体的流速、流向等都具有决定性作用。

驱动流体的压力应包括上覆岩石的静压力、构造应力和热液的内压力等。

岩浆侵入、火山活动及地热差所造成的温差是热水溶液对流循环的重要因素之一。例如，斑岩型矿床的成矿热液即是由于斑岩体上侵时带来的热量使大气降水发生循环而形成的。已有研究还表明，在洋中脊地带，下渗到洋壳中的海水主要是在热温差驱使下形成环流的。

最后要强调的是，对热液迁移来说，至关重要的是要有一个良好的通道——断裂或裂隙系统，因为单靠热液内压力还不足以打开通道。

成矿元素在热液中迁移时，其迁移能力的大小既与热液驱动力强弱有关，也与热液成分和物理化学条件密切相关，即主要受温度、压力、E_h值、pH值和浓度等因素影响。但是，各元素迁移的行为更与原子结构本身固有的性质有关。这些内在因素主要有：与原子质量有关的重力性质、与原子核结构有关的放射性和与原子电子排布有关的化合物键性及其能量（生成热、晶格能）特点。

三、元素迁移形式

在大多数情况下，元素呈胶体状态迁移是不可能的，因为它仅在低温时和矿物沉淀阶段存在，且胶体在高温条件下和在电解质溶液内是不稳定的。

元素在热液中迁移的形式虽然可以是离子状态，但不占主要地位，也不具矿化意义。

近年来大量的测试、实验和理论研究都表明，对元素迁移最具意义的是可溶性络合物。

金属元素在热液中络合的具体形式与热液的成分及其物理化学条件有关，这些条件主要包括热液中S_2、O_2、CO_2的含量，热液pH值以及溶液所处的温度、压力等物理化学条件有关。已有的研究表明，不同条件下，热液中成矿元素络合的形式是不同的，而且非常

复杂。

对 Mn、Co、Ni、Zn、Fe、Cu、Pb、Ag、Hg 在富硫和含氧溶液中的搬运形式进行的实验表明，最有可能的是呈硫代硫酸盐络合物〔Me ($S_2O_3)_m$〕$^{n-}$形式。一般在富 H_2S 的热液中重金属呈〔Me ($HS)_m$〕$^{n-}$型络离子形式搬运。

A·H·屠加林诺夫（1972）❶ 认为，高温热液中可能以Na_2〔Sn（OH, F)$_6$〕等重金属的 F—OH 络离子形式为主。随着温度降低，Na_4〔$UO_2(CO_3)_3$〕等碳酸络合物将起主导作用。

成矿元素络合形式受热液组分特征（络合剂相对浓度）和热液性质（如 pH 值）的影响。从表 1-5 可以清楚地看出：成矿元素的络合形式受氯化物浓度及 pH 值的影响。

表 1-5 热液中若干成矿元素的生成物①

成矿元素	氯化物浓度高		氯化物浓度低
	pH 值高	pH 值低	
Fe	$FeOH^+$、Fe $(OH)_2^0$	Fe^{2+}	$FeCl_n^{2-n}$ ($n=0\sim3$)
Zn	$ZnOH^+$、Zn $(OH)_2^0$	Zn^{2+}	$ZnCl_n^{2-n}$ ($n=0\sim3$)
Pb	$PbOH^+$、Pb $(OH)_2^0$	Pb^{2+}	$PbCl_n^{2-n}$ ($n=0\sim3$)
Bi	Bi $(OH)_2^+$、Bi $(OH)_3^0$	Bi^{3+}	$BiCl_n^{2-n}$ ($n=0\sim2$)
Au	Au $(HS)_2^-$ AuHS	或 HAu $(HS)_2^0$	$AuCl^0$
Ag	Ag_2 $(HS)_2^-$ $AgHS^-$	或 HAg $(HS)_2^0$	$AgCl^0$
Mo	H_2MoO_4、$HMoO_4^-$、MoO_4^{2-} 或 Mo 的碳酸、重碳酸络合物		不变
Sb	Sb^0 (aq.)、$HSbS_2$、H_2SbS_4、Sb $(OH)_2^+$、Sb $(OH)_3^0$		不变

①李迪恩、彭明生，1990，成矿热液化学、金属的成矿性与原子结构。矿物岩石地球化学通讯，第 4 期，221～226 页。

此外，成矿元素的络合形式还受元素本身的一些结构特征所制约。李迪恩（1990）将其归纳为以下五个方面。

（1）受外层电子构型影响，d^0 构型的金属离子（如 Li^+、Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Sc^{3+}、Ti^{4+}）在室温下，只形成 F 络合物，而不和包括 Cl 在内的其他重卤素形成络合物。高温下，与卤素络合能力增强，但 Sc^{3+}、Ti^{4+} 仍不能形成很强的氟络合物。d^{10}构型金属离子（如 Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}、Cu^{2+}、Ag^+、Au^+、Sn^{4+}、Pb^{2+}、Sb^{3+}、Bi^{3+}、Nb^{5+}、Ta^{5+}、Mo^{6+}、W^{6+}）的氯络合物比氟络合物稳定，而且也可以形成 HS^- 络合物，事实上它们可以和大多数可极化的络合剂形成络合物。络合剂相同时，d^{1-9}构型金属离子（如 Ti^{2+}、V^{2+}、Cr^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}）的络合物比 d^0、d^{10}构型阳离子的络合物的稳定性大。

（2）与酸、碱类型有关。据彼特逊规则，软酸优先与软碱结合，硬酸优先与硬碱结合。因此，H_2S、HS^-、CN^-、CO 与 Au、Ag、Hg、Cu、Sb 形成强络合物，与 Pb、Zn

❶ A. H. 屠加林诺夫，1972，热液金属矿床地球化学的研究现状。南京大学地质系，地质科技资料，1973，No. 1。

形成弱络合物，与 Fe、Sn 形成非常弱的络合物，与 W、Mo 几乎不形成络合物。

（3）受相对论效应影响。Pt、Au、Pb、Bi、Hg 等金属由于 d、f 轨道屏蔽效应强，其络合物具有较强的共价性，从而呈现较强的稳定性。如 $[AuS_2]^-$ 比 $[AgS_2]^-$ 稳定。

（4）负电性与离子势能影响金属在热液体系中的络合行为。

（5）晶体场稳定能大的络离子一般具有更大的稳定性。

综合多方而资料，兹将下列成矿元素可能出现的主要络合物形式列于表 1-6 中。

成矿热液运移过程是一个非常复杂的过程，受到内因和外因诸多因素的制约。热液体系经历了各种物理、化学过程，产生了多种多样的变化。因此，对研究和恢复成矿热液的运移历史来说，运移机制尤其显得重要，是地质地球化学迫切要求解决的基本问题之一。这方面还存在着许多有待深入研究的课题。

表 1-6　成矿元素的可能络合物形式[①]

络合剂 / 络合物 / 元素	HS^-	$S_2O_3^{2-}$	S^{2-}	CO_3^{2}	Cl^-	F^-	复　合	其　他
Cu	$[Cu(HS)_3]^-$、$[Cu(HS)_5]^{3-}$	$[Cu(S_2O_3)_2]^{2-}$	CuS_2^{2-}	$Cu(CO_3)_2^{2-}$	$CuCl_4^{2-}$		$[Cu(H_2O)_{6-n}Cl_n]^{2-n}$ ($n=1\sim4$)	
Pb	$[Pb(HS)_3]^-$、$Pb(HS)_2$	$[Pb(S_2O_3)_2]^{2-}$			$PbCl$、$PbCl_5^-$、$PbCl_4^{2-}$	PbF		
Zn	$[Zn(HS)_3]^-$、$Zn(HS)_2$	$[Zn(S_2O_3)_2]^{2-}$						
Cd	$Cd(HS)_n^{2-n}$ ($n=1\sim4$)							
W							$[WO_2Cl_2]^0$ $[WOF_4]^0$ $WO_2F_4^{2-}$ $WO_2F_2^{2-}$	$[Si(W_3O_{10})_4]^{4-}$、$[WO_4]^{2-}$、$[W_3O_{10}]^{2-}$、$[W_2O_7]^{2-}$、$[PO_6(WO_3)_{12}]^{7-}$、$[P(W_2O_7)_6]^{7-}$ $[SiO_3(WO_3)_{12}]^{8-}$、$[Si(W_2O_7)_6]^{8-}$、$[BO_6(WO_2)_{12}]^{9-}$、$[B(W_2O_7)_6]^{9-}$
Sn			SnS_3^{2-}	$Sn(CO_3)_3^{2-}$	$[SnCl_6]^{2-}$	$[SnF_6]^{2-}$		$[SnO_3]^{2-}$、$[Sn(OH)_6]^{2-}$、$[Sn(OH,F)_6]^{2-}$
Mo			MoS_4^{2-}	$Mo(CO_3)_3^{2-}$	$[MoCl_6]^{2-}$			$[Si(Mo_3O_{10})_4]^{4-}$、MoO_4^{2-}、$[P(Mo_3O_7)_6]^{7-}$、$[Si(Mo_2O_7)_6]^{8-}$、$[Al(Mo_2O_7)_6]^{9-}$

续表

络合剂 / 元素 络合物	HS^-	$S_2O_3^{2-}$	S^{2-}	CO_3^{2-}	Cl^-	F^-	复　合	其　他
Be				$[Be(CO_3)_2^{2-}]$	$[BeCl_3]^-$	$[BeF_3]^-$、$[BeF_4]^{2-}$	$[BeO_2(OH,F)_2]^{4-}$	$[BeO_4]^6$
Au	$[Au(HS)_2]^-$、$[Au_2(HS)_2S]^{2-}$	$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$	AuS^- AuS_3^{3-} AuS_2^-	?	$[AuCl_4]^-$ $[AuCl_2]^-$		$Au_2Cl_6(HCl)_2$、$AuCOCl$	$[Au(CN)_4]^-$、$[Au(CN)_2Cl_2]^-$、$[Au(CNS)_4]^-$、$[Au(CN)_2]^-$、$[Au(AsO_4)_2]^{3-}$、$[Au(SbO_2)_4]^-$ $[AuO_3]^{3-}$、$Au(OH)$、$Au^0(t>827℃)$
Ag	$[AgHS]^0$、$[Ag(HS)_2]^-$	$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$[AgS]^-$		$[AgCl_4]^{2-}$、$[AgCl_2]^-$			
Hg	$[Hg(HS)_n]^{2-n}$ $(n=2\sim4)$	$Hg(S_2O_3)_2^{3-}$						
As		$[As_2S_4]^{2-}$、$[AsS_3]^{3-}$						$HAsS_2$
Sb			$[SbS]^-$、$[SbS_3]^{3-}$、$[Sb_2S_4]^{2-}$		$[SbCl_4]^-$			$HSbS_2$、$[HSbS_4]^-$
Th				$[Th(CO_3)_5]^{6-}$		$[ThF_5]^-$		
U				$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$		$[UF_5]^-$ $[UO_2Fn]^{2-n}$ $(n=1\sim4)$	$[UO_2F_4]^-$、$[UO_2OH]^-$、$[UO_2(CO_3)_2(OH)_2]^{2-}$、$[UF_2(CO)_3]^{4-}$	$[UO_3]^{2-}$
TR				$[TR(CO_3)_3]^{3-}$		$[TRF_6]^{3-}$		$[TR(SO_4)_3]^{3-}$、$[TR(P_2O_7)]^{7-}$
Zr						$[Zr_2F_9]^-$ $[ZrF_5]^-$		$[(ZrO_2)_2(CO_3)_3]^-$
Hf						$[HfF_5]^-$		
Nb/Ta						$[(Nb,Ta)F_7]^{7-}$		$[(Nb,Ta)O_3]^-$、$[(Nb,Ta)OF_5]^{2-}$
Co	$[Co(HS)]^+$、$[Co(HS)_2]$	$[Co(S_2O_3)_2]^{2-}$						
其他		$[Ni(S_2O_3)_2]^{2-}$、$Mn(S_2O_3)_2^{2-}$			$[PtCl_5]$、$[OsCl_6]^{3-}$			
Fe	$Fe(HS)_2$ $[Fe(HS_3)]^-$	$[Fe(S_2O_3)_2]^{2-}$			$[FeCl_6]^{3-}$ $[FeCl_4]^{2-}$ $[FeCl_4]^-$			$[Fe(CO)_4]^{2-}$ $[Fe_2(CO)_{11}]^{2-}$ $[HFe(CO)_4]^-$

①李迪恩、彭明生，1990，成矿热液化学、金属的成矿性与原子结构。矿物岩石地球化学通讯，第 4 期，221～226 页。

第三节　成矿物质的富集储存

矿床地球化学第三环节是研究“储”的条件，即要探讨成矿元素在介质中沉淀的原因和方式，特别是成矿作用中有用组分的富集机制，也还包括工业矿体空间定位等问题。

引起热液中成矿元素沉淀的因素主要有两个方面：一是热液本身温度、压力、pH值、E_h值、f_{S_2}等条件的变化，使原先稳定的络合物分解、矿质沉淀；另一是由于热液中某些成分浓度的改变造成络合物分解。热液成分的变化主要是由热液与围岩之间的化学反应（如围岩中Fe^{2+}的固硫作用）引起的，或者因为不同性质液体的混合，或者因为热液边界条件的变化造成某些气态组分的逸失。总之，成矿热液是一个多组分的复杂溶液系统，对外界因素和内在因素的变化都极其敏感，一旦化学平衡被破坏，就会造成矿质的沉淀。

其实，成矿元素的迁移与沉淀是一个问题的两个方面。沉淀的原因和方式往往与元素迁移形式密不可分。显然，对于以胶体形式迁移的元素来说，吸附作用、胶凝作用对矿质沉淀都很重要。

另外，有些研究者认为，对于含量极低的元素（如金）而言，在热液中单独迁移或沉淀是不太可能的，它们的迁移或沉淀往往伴随着其他高丰度元素的迁移或沉淀，即共迁移-共沉淀作用。T. M. Seward（1973）在研究某金银矿的Sb + Ag + Au + As + Hg + Tl共生组合时，曾讨论了Au与碲硫化物发生的共沉淀作用，指出这是一种不容忽视的元素沉淀机制。

从理论上分析，矿体产出的部位都是应力集中的地区。应力作用往往能影响元素的聚散性。在以构造为驱动力的围岩物质组分变化中，金总是向着应力集中的部位活化迁移，并常在应力的松弛阶段发生沉淀、富集，金矿化强度与构造应力大小呈正相关。

可见，构造应力对成矿元素沉淀、富集机制的作用还是很重要的。

矿床受构造控制的规律已被大量实际资料所证实。例如，国内外一些著名的金矿（西澳大利亚的卡尔古利，加拿大的波丘潘、克克兰湖，我国的夹皮沟、小秦岭和河台等），都受控于褶皱带的同生韧性剪滑断裂或区域大断裂带的次级断裂系统。除了断裂构造可以作为良好的储矿空间外，两种性质不同的地质体的接触部位（包括不同岩性地层分界面、地层不整合或假整合面、岩层层理、岩体与地层接触带以及不同期次岩体之间的接触面）也是有利的储矿构造。此外，背斜构造鞍部（鞍状矿体）和喀斯特溶洞（岩溶矿体）也都是常见的储矿部位。而不同构造复合交叉部位理应具备最佳的成矿条件。应该承认，矿体空间定位问题也是非常复杂的。

“储”作为“源-运-储”地球化学体系的最后环节，是工业矿体形成的关键，因而也是勘探找矿工作关注的中心内容。揭示矿质沉淀的原因以及方式，掌握元素富集机制，进而确定矿体的空间定位（包括有利构造与有利岩性），这正是地球化学研究的最终目标。

综合以上所述，显然可见，充分的成矿物质的供给，足够的运移介质和高效的富集储存，这三个因素配合良好且持续较长时间乃是矿床形成的必要条件。所以，矿床地球化学研究的基本任务就是要解决“源-运-储”这一成矿机制问题，这不仅是理论研究的需要，而且也是生产实践的迫切要求。

尽管矿床地球化学在近20年间取得了许多重大进展，但离解决矿床形成的源、运、

储等基本问题的本质认识，相差较远。在找矿评价和矿石综合利用等实际应用中，尚未能充分发挥其潜力。多数矿床所具有的多矿源、多期次和多成因的复合特征，更增加了解决矿床地球化学基本问题和面临任务的复杂性和难度。为了更好地解决上述问题，不仅要与矿床学紧密结合，还需要地球化学各分支学科，如元素地球化学、同位素地球化学、区域地球化学和矿物中包裹体研究等方面的密切配合。

在矿床地球化学所肩负的使命和亟待解决的众多的任务中，还要着重指出的是关于矿床矿石物质组分的研究及其综合利用问题。

第四节 矿石物质组分研究

众所周知，世界上不论是金属矿床还是非金属矿床，都或多或少地伴生有其他矿物或化学元素，单一组分的矿床基本上是不存在的，多数都是综合性的矿石。因此，阐明各类矿床矿石中的伴生元素及其赋存状态，乃是矿床地球化学工作者的基本任务之一。

在许多情况下，矿床中伴生的微量组分都具有重要的经济价值，有时其价值甚至可超过主要组分。可见矿物原料的综合利用是十分重要的。对各类矿石中伴生元素的地球化学研究对于矿石的综合评价和综合利用来说，不仅可以为确定矿石质量和矿石的加工技术程序提供重要资料，而且可扩大有用矿物原料来源，使国家矿产资源得到充分的合理利用，并大大降低矿床的勘探采冶成本。这项工作的广泛开展，在国民经济中有着十分重要的意义。同时对矿石中伴生组分的地球化学研究，还有助于矿床形成条件的阐明和成矿理论水平的提高。因而矿石物质组分研究乃是矿床地球化学综合研究中一项不可缺少的组成部分。

各种矿石类型均有其特征性的伴生微量组分。兹举例列出常见的一般矿床矿石中的主要伴生组分（如表 1-7）。

各种矿床中不同矿石类型伴生组分的价值占整个矿床价值的百分数是不等的，可从百分之十几到百分之几十，有的甚至超过矿床的主要组分，而且伴生微量组分的储量可以是十分巨大的。如我国攀枝花钒钛磁铁矿矿床中钛、钒的储量就极为丰富，可以超过或接近国外储量的总和；包头铁矿伴生的稀有金属和稀土元素，构成世界罕见的巨型稀土矿床；有的铜矿中的金储量可达几十吨甚至更多，构成大型或超大型金矿床。

研究矿石物质组分的任务，就在于确定该矿床的矿石中有那些杂质元素，特别是含量较高者；弄清这些微量杂质元素以何种形式存在，有哪些独立矿物；阐明呈分散状态的元素与哪些主要元素、金属矿物或造岩矿物及矿石类型有关；在主要类型和品级的矿石中，查明已知微量元素的富集程度，沿矿体的走向和倾向它们的含量变化有无规律；搞清矿石选矿和工厂加工后的产品及废矿中伴生微量元素的分布情况，最终尽可能准确地进行全面评价，特别是计算有用微量组分的储量。

研究和评价矿石中伴生的微量组分，主要是通过采样和分析样品的方法来进行的。根据分析结果，可得知它们在矿床中的分布规律，计算储量，从而做出矿床的综合评价，提供对这些元素综合利用可能性的资料依据。为了满足工业的要求，首先应选择正在开采的或已进行了详细勘探工作的矿床。为了获得评价矿床所必须的资料，通常要进行单矿物取样工作，并对精矿、矿石及矿石处理后的产品和废矿进行取样以及进行矿石加工工艺的试验取样。

表 1-7 常见矿石的主要伴生元素

矿石名称	主要伴生元素
铁矿	亲铁亲石元素 Mn、Ti、V、Cr、Ga、Ga、P、B、Pt 亲铁亲硫元素 Co、Ni、Zn、Sn、As、Sb、W、Mo 亲硫元素 Cu、Se、Te、Au、Ag、Pb、Cd、In、Tl、Bi 亲石元素 Li、Rb、Cs、Sr、Ba、Sc、Be、Y、REE、Nb、Ta、Zr、Hf、U、Th
铜矿	Au、Ag、S、Cd、Re、Mo、Se、Te、In、Tl、Ge
铅锌矿	S、Cd、Au、Ag、In、Te、Ga、Ge、Bi、Sb、Hg、Co、Ba、Se、Tl
镍矿	Cu、Co、S、Pt、Pd、Ru、Os、Ir、Ag、Au、Se、Te
金矿	Cu、Zn、Ag、Pb、As、Sb、Bi、Co、Hg、W
钨矿	Be、Nb、Ta、Sc、Li、Sn、Bi、Mo、Cu、Pb、Zn、Sb、Au、Ag
锡矿	W、Mo、Bi、Sb、Pb、Zn、Ta、Nb、Sc、Y、REE、Th、Hf
铍矿	Sn、W、Ta、Nb、Li、Rb、Cs
铌钽矿	Zr、Hf、Y、REE、U、Th、W、Sn、Be、Li
锑汞矿	Tl、Se、Te、As、Au、Ag
铝土矿	Ga、Ge、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Sc、Li、Hf、Cu、Pb、Zn、Co、REE、Be、Mo、Sn
磷矿	REE、U、Ti、V、F
钾盐矿	Rb、Cs、Li、B
煤矿	Ge、Ga、Be、U、V、Mo、Sc、Zr、REE、S、Se、Ag

近年来，无论是矿床中伴生微量组分地球化学研究还是资源的综合利用都发展很快，已从过去少数矿种如多金属矿石发展到一般的铁矿石、磷矿石、铝土矿、煤矿和有色稀有金属矿石等，回收的矿物和元素的数量在不断增加，回收率日益提高，生产成本也日趋下降。随着矿石微量伴生组分研究工作的广泛开展和先进科学技术的运用，预期这一领域的工作将会获得更大更快的发展。

第二章　地球演化与矿产的形成

第一节　概　　述

很久以来，矿床学家就把研究各种类型矿床的时空分布规律作为自己的任务，但明确认识到矿床的形成随地球演化而发展变化则是近20年来的事情。由于这个问题的研究具有重要理论和实际意义，并与当前地球科学致力于从整体上了解地球的目标一致，所以已成为矿床学近期研究的重要方向之一。

50年代以前，人们只是知道在地质历史中有几个特别重要的成矿时代。50年代中的成矿学研究才进一步把矿床形成与地壳中大构造单元的发展联系起来，如原苏联学者曾把近50种矿床纳入地槽褶皱带阶段发展的成矿体系中，并根据在不同地区、不同时代的地槽褶皱带中出现的类似的成矿序列，说明了在地史时期中成矿作用具有旋回性发展的特点。后来的板块构造也提出了成矿作用与威尔逊旋回的关系。的确，旋回性是显生宙成矿作用的一个明显特点。另一方面，60年代前后的不少统计资料表明，各种金属的资源量或其矿床的形成在整个地质历史时期中的分布是极不均匀的（Watson，1974；马加克扬，1974；屠格林诺夫，1979）。经过70年代对前寒武纪地质的深入研究，人们清楚地认识到，镍、金、铬、铁等金属矿产在太古宙和元古宙形成巨大矿床完全是由早期地壳演化中特定的条件决定的，而在中新生代才出现的锡、钨、铀、汞等的重要富集则有赖于长期的大陆地壳演化。这就是说，从地球历史大的发展阶段来看，成矿演化又具有方向性和不可逆转的特点。80年代以来，通过对更多的重要矿床进行广泛的对比研究以及把矿床与相应的地质环境联系起来放在上地壳的演化中去研究，矿床学家们更加清楚地看到，随着岩石圈、水圈、大气圈和生物圈的演化，成矿作用也是在不断发展和演化的。在不同的时期中，一些原有的矿床类型消失，另一些新的矿床类型出现，很多的矿床类型则表现出由简而繁的发展过程。一些原来看作是各自独立的矿床类型，可能在与上地壳演化有关的成矿序列位置上表现出一定的联系（Hutchinson，1983）。另外也可以看出，成矿作用发生几次重大变革的时间恰好与地质历史中几个重要地质时代的界限一致（Veizer，1976；Meyer，1981）。成矿作用的演化主要与成矿物质来源及成矿环境这两方面的变化有关。斯米尔诺夫（1976）曾分析过内生成矿的壳下玄武岩原生源、地壳花岗岩同化源和非岩浆渗滤源在地史时期中相互消长的变化趋势，和随着时代发展地壳上成矿环境的种类迅速增多的现象。成矿作用演化过程中除了有一般的缓慢变化和某些突然的发生和消失外，继承和叠加两种现象也是较常出现的。成矿作用的继承性表现为同一种金属或金属组合在几个时代的重复再现。导致这种演化的原因一是有一个特定的区域地球化学场，二是有强烈的再循环作用，早期的地质作用对于后期的成矿常常有预富集的效果。成矿作用的叠加表现为非稳定共生的金属组合的出现，原因是有两个局部重叠的区域地球化学场，其中部分金属应该是属于深部或侧向来源的。最后应该提及的是近年来，特别是在研究大型、超大型成矿

作用时，人们更多地考虑了地幔和壳幔间演化的问题。

现在，人们一般已肯定了成矿演化研究有两方面的意义。一方面，岩石圈和地球其他外圈的演化决定了矿床形成的全球性背景，有首要的成矿控制意义。另一方面，成矿作用中化学元素的迁移富集对于地球演化十分灵敏。因而，矿床类型的演变可以看作上地壳构造演化的一种标志。有关地质历史中成矿作用演化的研究已经引起广泛的重视，第28届国际地质大会把“地质时期的成矿作用演化”作为资源方面一个重点讨论的专题就清楚地表现出这种趋势。近年来，我国已发表了一些地区性岩石圈构造演化和成矿研究及全国重要矿床类型时空分布规律总结的成果，也提出了超大型矿床找矿和理论研究的任务，中国地质科学发展战略研究课题已建议把“中国大陆及大陆边缘岩石圈的结构组成演化及其与矿产的关系”作为优先开拓的重大领域体系之一。可以预测，在未来的一段时间里，这方面研究将会有更大的发展。

第二节　地球演化中成矿作用的长期变化

在本世纪五六十年代以前，人们认为矿床的类型在各个时代是不变的，在地质历史时期中就是这么几种类型的成矿作用旋回式地多次出现，只不过有一些地质时代形成的矿床更多而已。随着世界范围内矿产勘查工作的大规模进行，大量矿床实际资料的积累，也随着整个地球科学理论研究的不断深入，现在已经可以肯定成矿作用在整个地质历史时期中是有长期变化的。这种变化很大程度上与作为成矿背景的构造类型和沉积环境的演化有关。在现有资料的基础上已经能看出其间的规律性联系；资料的进一步积累和充实，无疑还会丰富发展现有的认识。

一、地壳演化和内生体制成矿作用的发展

地壳在地球历史早期形成，经过聚积、稳定化和分裂的各阶段发展，最终成为现今的样式。一些研究者将其概括为微板块、大板块和现代板块的发展过程。另外也有人把地壳发展划分为两大阶段，第一阶段出现陆壳，第二阶段在中生代初开始形成洋壳，即洋壳是陆壳的次生产物。不论哪一种观点，都认为构造过程、岩浆过程和变质过程互相配合的内生体制在地壳和岩石圈演化中起了决定性作用。显然，各种重要的成矿作用及其演化发展是和这些过程密切相关的。

1．早期地壳中幔源岩浆成矿作用

在地球形成的最初二三百万年中，由于表面的冷却，形成薄的不稳定的原始硅镁质地壳。古太古代，地幔对流开始，原始地壳及岩石圈快速地通过地幔再循环。在38亿年前后，一些下降岩石圈发生部分熔融，形成的英云闪长岩质岩浆上升，形成最早的大陆壳。以后地壳的增生也以岩浆活动为主要形式，来自地幔的岩浆可以通过深成侵入的下置侵入方式，也可以通过火山喷出的上置侵位方式，加入到地壳中。地壳增长最重要的时间是在广泛活动的新太古代。据许多学者计算，现在陆壳的60％或80％以上在元古宙以前已经形成，并开始以微大陆碰撞的方式聚积，形成早期超大陆。

Watson（1976）曾指出，大多数太古宙矿床的成矿物质直接来源于地幔，或者仅经过一次熔融或岩浆过程的转移。太古宙成矿作用富集的金属主要是在超镁铁质、镁铁质岩浆中固有的稳定组分，如Cr、Ni、Fe、Cu、Au等。活动性大和在不稳定条件下容易分散

的金属在当时不能富集，这些金属元素的富集成矿要等到以后出现了稳定构造环境和发生再循环作用后才能出现。在元古宙，只有克拉通大型沉积盆地中才有沉积铜铅锌矿床形成，铀的富集成矿也是从元古宙以后才出现的。成矿金属是在地壳演化早期大规模幔源岩浆活动出现时进入并保存在地壳中的，还是在以后地质时期里都继续有金属从地幔带入地壳，对这个问题曾有不完全一致的看法。Watson 认为太古宙比较集中地有大量金属从地幔带出，以后的各个时期一方面有新的幔源岩浆侵入地壳形成矿床，另一方面又有原来分散在地壳中的金属经过再循环而富集成矿床。总体来说，幔源矿床的生成和分布变得越来越局限，由时间较为连续的岩浆作用变为脉动、间歇性的岩浆作用。各个时代形成的与幔源侵入岩共生的矿床受地壳演化影响很小，其矿化富集特征基本是类似的；而对于沉积作用富集的矿床，则随着地壳的演化，其矿化富集特征有较多的变化。地球历史早期的地壳增生过程中导致硅铝质地壳加厚的下置侵位有重要意义，它是地幔中金属转移到陆壳的一种重要方式。在许多成矿区中常有不只一个时期的矿化作用，这就是由于这些金属含量较高的地带在有利的构造条件下反复发生再循环的结果。关于矿化继承性，尤其对古老地壳的继承性，至今还是一个有待深入探讨的问题。

2. 随岩浆作用演化而发展的内生成矿作用

太古宙典型的岩浆作用产物是由科马提岩、拉斑玄武岩、钙碱性岩组成的火山岩层序和广泛分布的英云闪长岩、奥长花岗岩。超镁铁质岩浆喷发活动是太古宙的重要特征之一。与科马提岩伴生的太古宙拉斑玄武岩系列岩石的成分与现代大洋拉斑玄武岩和岛弧拉斑玄武岩相比具有 FeO、FeO/Fe_2O_3、Mg/（Mg+Fe）和过渡金属含量高，Al_2O_3 低等特点。就整个绿岩层序来说，现在很多人认为是类似火山岛弧和弧后盆地的产物。太古宙花岗岩富钠质是早期镁铁质地壳局部熔融的结果。与太古宙岩浆作用有关的矿床类型比较简单，主要是岩浆的、火山喷发热液的和火山沉积的矿床。元古宙以后，岩浆喷出活动大大减弱，超镁铁质和镁铁质岩浆侵入活动占了优势。这种侵入活动是在克拉通上发育大规模断裂系统时发生的。与这类侵入活动有关的成矿作用形成了世界上最大的铬、铂、镍、铜、钛、铁等重要岩浆金属矿床。元古宙以后还明显出现局限于裂堑带的斜长岩、碱性及过碱性花岗岩，伴有双峰式岩套及高钾花岗岩，这些都显示了地壳活动性减弱和厚大面坚实的板块的存在。这些岩浆岩及矿床或起源于深处地幔热缕、热点，或起源于俯冲带地幔楔的局部熔融，或者是与碰撞增厚的大陆壳的熔融有关，因此，与之有关的金属的聚集既有幔源的也有壳源的，后者如含铀、含钨花岗岩的出现。从新元古代到显生宙，地壳中的活动带和稳定区的分异更趋于显著，开始了现代板块构造活动体制。岩浆分异从面状分布发展到线状分布，或者说岩浆活动主要集中在板块边缘和大陆内的裂谷带。岩浆活动形成了多种多样的岩石组合，典型的蛇绿岩套在这一时期出现较多。碱性系列岩石的普遍出现是大陆趋于成熟的标志，钙碱性系列岩石数量的增加，反映了板块之间大规模的相互作用。到中新生代，与地壳的分裂加剧有关，火山岩又重新大量形成，大洋中的拉斑玄武岩、岛弧地带的钙碱火山岩、大陆内的暗色岩和以金伯利岩为代表的碱性喷出岩都显著发育。

和上述地质历史时期中岩浆作用演化相关的内生成矿作用的演化有几种重要表现。首先，随着时代变新，成矿作用类型大大增加，已有的类型从简单发展到较为复杂多样的形式，而且出现一些新的与一定的岩浆类型有关的矿床类型。这些变化是成矿物质来源、成

矿的环境和位置以及成矿作用的方式、条件变得多样复杂的必然结果。其次，我们可以看到在不同的地质历史时期中，在相似的构造岩浆活动条件下，与同一种岩浆岩有专属关系的矿床类型的再现。譬如我们看到太古宙的、新元古代的和中生代的含铜镍硫化物的镁铁质和超镁铁质岩石，看到太古宙、中生代和新生代的斑岩铜矿床，它们的基本地质特征是相似的。在显生宙的各个造山旋回中，这种成矿作用的多旋回性最为明显，例如原苏联高加索和北美科迪勒拉造山带都有成矿的多旋回性。另外，很多成矿作用类型在重复再现的同时，表现出某种演化的方向性。Hutchison（1983）提出，矿床可以看作是上地壳演化的标志，并列举了一些成矿随时间演化的很好例子。镍的富集规模和强度随着地壳的演化明显减小。太古宙薄的地壳之下弱分异的上地幔因保存有 S 和 HS，因而发生部分熔融时大量镍硫化物进入了超镁铁质岩浆，形成巨大镍矿床。可能是由于地幔中还原S气体的消耗，元古宙的镁铁质侵入岩中的镍硫化物只能成为稀疏浸染体，在有外来硫源处可局部富集。到显生宙，地幔部分熔融产生的超镁铁熔体只有偶然遇到外来硫源时才能再现元古宙的矿化类型。一般情况下，镍进入硅酸盐矿物中，只有在红土化过程中才再次富集。铜-铅-锌块状硫化物矿床表现出更为复杂的演化趋势(图2-1)。太古宙绿岩带上部火山岩中

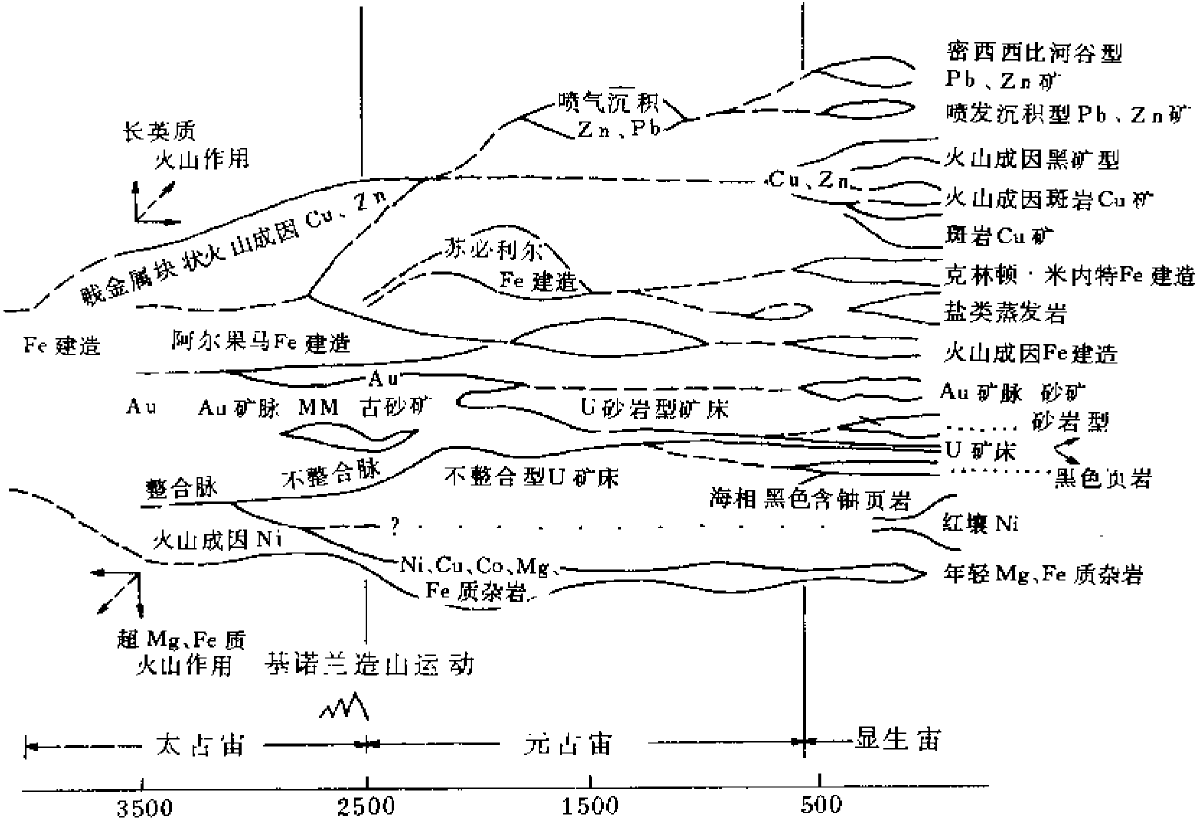


图 2-1　主要矿床类型的演化关系

（据 Hutchinson，1983）

的原始型锌-铜矿床，到元古宙继续出现并在更富爆发型长英质岩石的环境中出现铅-锌-铜矿床。1800Ma 以后，火山环境中的矿床不再出现，代之以深水浊流沉积的粉砂岩、厚层泥岩中形成的喷气-沉积矿床，金属元素组合也具有富Pb、Zn的特点。中新元古代还

出现了浅水陆架碳酸盐岩层中的 Pb、Zn 矿床。在显生宙，在大陆边缘造山带再次出现火山成因矿床，有富 Cu 的，也有富 Pb、Zn 的，特别是出现了增生边缘的含 Cu 黄铁矿型矿床和火山岛弧后扩张环境中的黑矿型矿床。在一个大的时代内常可以看到由 Cu 到 Pb、Zn 的变化趋势。

3. 花岗岩成矿作用的演化和发展

花岗岩是地壳中分布最广的，也是成因长期有争议的一类岩石。现在认为花岗岩既有岩浆成因的，也有花岗岩化形成的。其物质来源，少数来自地幔，主要来源于大陆地壳，或具有壳幔混合性质。花岗岩不同成因类型的出现有重要的地壳演化意义。太古宙花岗岩分布广泛，岩石类型主要有英云闪长岩、花岗闪长岩、奥长环斑花岗岩，是原始硅镁质地壳部分熔融的产物。到新太古代和古元古代，富钠花岗岩逐渐为富钾花岗岩代替，新元古代和显生宙一些过铝高硅花岗岩多含铀、锡。显生宙以来，花岗岩类在不同构造环境的岩石组合中出现，以在钙碱系列中最为发育，在一些大陆边缘造山带中，巨大岩基形成大的岩带。对花岗岩类岩石研究的重要进展是按照物质来源和形成环境划分出不同的成因类型。在 Chappell 和 White 研究澳大利亚古生代褶皱带花岗岩并划分出 I 型和 S 型，以及石原舜三等研究日本列岛花岗岩并划分出磁铁矿系列和钛铁矿系列的基础上，国内目前一般划分为壳源改造型或重熔型、壳幔混合源同熔型和幔源分异型，对混合源花岗岩还有一些进一步的不同划分。花岗岩类型的划分对于研究与花岗岩有关的成矿作用无疑是十分有益的。

很早以前就有人指出 I 型花岗岩与铜矿、S 型花岗岩与锡矿在空间上具有相关关系。对太平洋带花岗岩的进一步研究也表明亚洲东部边缘的中新生代花岗岩大多数为 S 型，SiO_2 平均含量高，K/(Na+K)比值大。与此相对应的有亚洲东北部、日本西南部、中国东部、泰国和马来西亚半岛的锡矿床。而美洲大陆西海岸大多数花岗岩属 I 型，SiO_2 平均含量及K/(Na+K)值较低，较富铁镁质和钠质，更近于英云闪长岩和石英闪长岩。这里是最重要的斑岩铜矿带，除玻利维亚以外大部分地区罕见锡矿。

中国东部有产于各种地质环境的不同成因类型花岗岩：壳源重熔型分布于华南褶皱带，混合源（以幔源为主）同熔型花岗岩分布在中朝和扬子地台上，幔源分异型花岗岩分布局限，见于陆内裂谷带。中国东南部花岗岩形成于不同时代，有多旋回性；但以燕山期花岗岩浆侵入活动最强烈，类型发育齐全，重要的成矿作用主要与这一时期花岗岩有关。华南系列花岗岩类构成大的岩带，有关成矿岩体类型有含 Nb、Ta 矿化钠长花岗岩，富 REE、Be、W 的黑云母、二云母花岗岩及富 Nb、稀土元素黑云母花岗岩。主要为壳源重熔型，其原始岩浆富 SiO_2。丰富的 REE、W、Sn 矿化集中在这一岩浆系列的中晚期黑云母花岗岩、浅色花岗岩阶段。长江系列侵位较高，结晶分异较快。主要成矿类型有主要与闪长岩有关的铁矿，主要与花岗闪长岩有关的铜矿（德兴斑岩铜矿），主要与钾长花岗岩有关的钼、铅、锌矿（闽浙沿海）。岩浆主要起源于地幔或下地壳。近年来对中国东南部锡矿成矿条件的研究表明：华南下地壳及地幔锡的原始丰度较高，在南岭及邻区古生代地质演化中形成锡的初步富集，燕山期陆壳重熔型花岗岩浆形成和侵入过程中岩浆和挥发组分的作用使不同来源的锡转移富集而成矿。我们可以说在地球历史的较晚阶段花岗岩形成作用有效地聚积了地壳中的金属元素，在相当程度上决定着地球历史较晚阶段成矿作用的面貌和特色。

4．地壳中的流体、渗滤源矿床和多成因矿床

根据对一些与岩浆作用关系极不明显的金属矿床的研究以及对大量矿床硫同位素资料进行的综合分析，人们确信有非岩浆热液矿床的存在。斯米尔诺夫（1976）把它们看作是与壳下玄武岩原生源、地壳花岗岩同化源并列的第三大类，叫非岩浆渗滤源矿床（图 2-2），并根据渗滤溶液的起源分为变质成因的和非变质成因的。在地质历史早期阶段渗滤源矿床以变质源的为主，而在较晚阶段，则主要是非变质源的，也就是不同成因的热水溶液渗滤过各时代各种岩石，从中提取了分散在岩石中的成矿物质而形成的。太古宙和元古宙不同环境中形成的陆源碎屑岩系和碳酸盐岩系中含有以分散状态存在的各种金属，它们既是形成花岗岩同化源、也是形成一系列渗滤源成因矿床的重要基础。

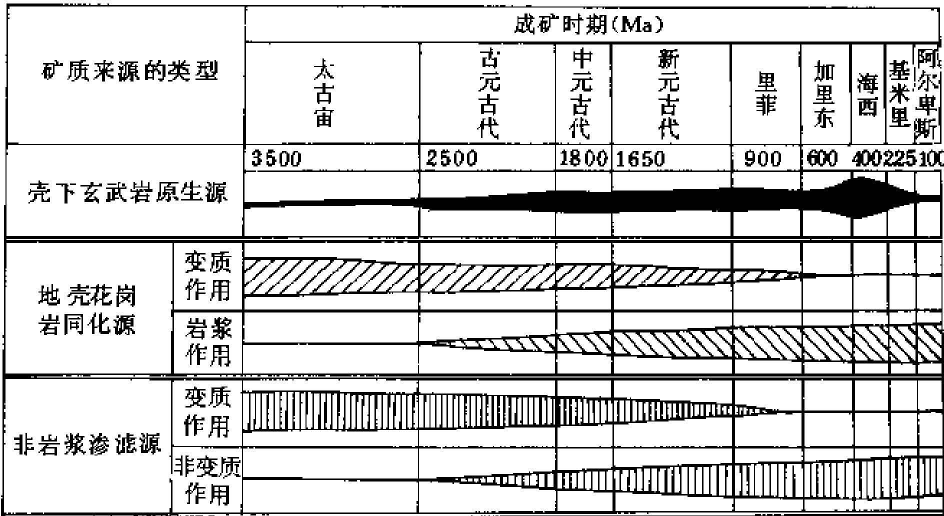


图 2-2　内生成矿物质来源在地壳发展过程中的演变
（据 В·И·斯米尔诺夫，1976）

以水为主要成分的流体在地壳中的分布十分广泛。形成渗滤热液矿床须使流体在适当的温度下活动起来，有效地淋滤出岩石中的金属，然后在迁移过程中形成集中的沉淀。Cathles（1981）归纳了能够形成热液矿床的三种主要流体流动形式。一种是在扩张中心或裂谷带，在空间上固定的重复持久的火山活动引起下渗海水的对流，形成火山或沉积环境中的块状硫化物矿床或铁锰氧化物沉积矿床。第二种是在岛弧或大陆上与侵入体伴生的对流，流体是由从岩浆中分出的热挥发物和被岩浆及放射性蜕变产生的热加热了的大气降水组成的，斑岩铜矿、脉状铀矿即与此有关。在侵入体长时间的冷却过程中地热体系也可以形成金银汞低温浅成矿床。第三种是在下降深盆地沉积物压实时由孔隙溶液形成的层状流。这种流体常常是一种盐度较高的热卤水。密西西比型铅锌矿床以及一些砂页岩中的铜矿都与沉积盆地中起源深浅不同的此种流体有关。

现在归到非岩浆渗滤源的矿床正是历来成因争议比较多的矿床。通过对我国这类矿床的广泛研究，涂光炽指出它们实际上属于多成因矿床。这类矿床常有表面看来是矛盾的特点，例如，远成热液矿床产出的广大地区内可能根本没有任何岩浆活动的标志，但也有同样的矿床出现在较广泛出露侵入岩或火山岩的地区。多数这类矿床具成层性，但有原生沉

积的，也有明显具后生特征的。成矿物质有来自围岩下伏基底甚至来源于深部岩浆源的证据。不少情况下矿石组分部分以至全部经过改造或再造。部分这类矿床矿石成分简单以至是单金属元素，但又有一些矿床却有较为复杂或特殊的金属元素组合。成矿热液的多源性似乎是这类矿床固有的特点。这类矿床的成矿作用具有长期演化的性质，并可能有不同时期几种成矿作用的叠加。

二、大气圈、水圈和生物圈的演化与表生成矿作用的发展

地球外圈的大气圈、水圈和生物圈都是在不断变化的。现在已经有较充分根据认为，在地质历史时期中，沉积岩和成因上与之有关的矿床类型和成分的变化主要是这些层圈与地壳相互作用发生的不可逆演化的结果。随着沉积作用的演化，表生成矿作用出现了许多意义重大的发展变化。

1．大气圈和水圈演化趋势及其对沉积成矿作用的影响

最早的大气圈在早期地壳增生过程中已经被破坏，地球现在的大气圈是次生的，与太古宙地幔排气有关，是由火山喷气作用衍生的。以前，人们认为这种大气中没有游离氧，现在有证据表明，太古宙和古元古代已存在有限的氧化浅水和大气条件。海洋微生物光合作用使海水富集了氧，氧再释放到大气圈中就形成了富氧大气圈。早期大气圈冷却到100℃时，大气中的水开始凝结，形成海洋。大气圈中较多的酸性组分（CO_2、HCl、H_2S、HF）与地壳岩石快速反应后，海水由酸性逐步中性化。海水的 E_h 值起初也是负的。早期大气圈中富 CO_2，CO_2 分压可能比现在高几百倍，当时气候比较温暖。太古宙晚期，地表冷却导致了第一次冰川在2300Ma前的出现。1000～2000Ma间气候温暖，浅海叠层石广泛分布，并出现了干燥气候带。新元古代时低纬度区超大陆仍普遍是温暖气候，但间有冰川生成时期。古生代气候呈现出较广泛的变化。中生代以温暖气候为特点，热带气候扩张到远离赤道的地区。用氧同位素确定的白垩纪平均地表温度比现在高10～15℃。第三纪温度下降并多变化。第四纪有冰期和间冰期交替出现。

大气圈和海洋的演化是控制各地质时期沉积作用和沉积岩类型变化的重要因素。此外，各时期大陆壳组成作为物质来源也是重要的，例如，元古宙比太古宙更富K、U、Th而亏损Ni和Cr，呈现较高的 K_2O/Na_2O 和较低的Th/U和K/U比值，反映出两个时期地壳的重要演化。2700Ma以后，大陆壳平均成分可能已接近相同，因而海洋的成分也大致相似。在解释沉积作用类型演化时也不能不考虑到沉积物的再循环作用，即整个地质历史时期中沉积物的侵蚀和再沉积过程也是一个重要的因素。按现在的侵蚀率的一半计算，100Ma内即可以破坏掉全球出露的沉积岩。各种岩石对化学和机械破坏作用的抵抗力不同，例如，石灰岩在3000Ma内至少可以循环5次。所以再循环作用可能导致原有沉积岩类型比例的改变。尽管有这些因素存在，各地质时期中沉积成矿作用的变化应该说主要还是反映了地壳外圈演化引起的长期变化趋势。

太古宙火山岩层序中出现的沉积岩主要是杂砂岩和火山喷气沉积的含铁锰的燧石（阿尔戈马型）。古元古代有泛滥平原上的砾岩、砂岩和粉砂岩组合（含金铀砾岩）和正砾岩、石英质砂岩、页岩、碳酸盐岩等成熟的陆架组合。苏必利尔型铁矿产在后一种层序中。古中元古代长石砂岩发育，2000～1800Ma出现红层粉砂岩及泥岩。古生代以后，碎屑岩系中产出铁锰矿。此外，碎屑质岩石还可能是层控矿床金属的来源。太古宙层序中钙镁碳酸盐岩是罕见的，古元古代有泻湖及滨海相成岩早期的白云岩，在1000Ma左右，白云岩即

为石灰岩所取代，到古生代，最重要的碳酸盐类岩石是滨海、浅海相有机成因和生物碎屑成因的石灰岩。早中寒武世、中泥盆世、早石炭世、早二叠世是碳酸盐岩形成高峰期，与海底扩张、被动边缘发育、海浸扩大的时期一致。古生代的许多碳酸盐岩系中产有同生和准同生铅锌矿床，有的和油气形成于同一盆地。和碳酸盐岩层伴随的磷酸盐沉积大致在1000Ma开始出现。硫酸盐在700Ma以后形成。同样，氯化钠和钾镁盐类的重要矿床也仅限于显生宙以后。碳酸盐岩石中的燧石含量随着年龄变新而减少。中生代有远海相硅质岩形成，可能反映随着地质年龄变新，硅质沉积有向深海迁移的趋势。

Veizer（1976）研究了一些与沉积岩关系密切的金属矿床在各个地质时代的分布和类型的变化，并指出这些矿床的演化表现出与地质历史时期中的几个重大的转折或间断期的一致性（图2-3）。随着时代变化，新的铁矿床类型代替旧的类型：太古宙为阿尔戈马型矿床，到了元古宙，苏必利尔型条带状铁建造最重要，而新元古代和古生代是以鲕状赤铁矿为特征的沉积矿床，古生代和中生代以来还有碳酸盐岩层中的赤铁矿-褐铁矿和鲕状褐铁矿矿床，后者是从中生代开始的。锰矿类型与铁矿很相似，重要矿床是古生代和新生代的。沉积成因的铜铅锌矿床中有从元古宙出现的重要泥岩-细碎屑岩型矿床，特别明显的是从2000Ma后出现的红层铜矿和古生代出现的碳酸盐岩型铅锌矿床。别的具有划时代意义的矿床类型如古元古代出现的金-铀砾岩和中生代河流三角洲相的铜-铀-钒砂岩矿床。由此可以看出，太古宙、元古宙之间的间断与地壳演化有关，后面三个间断主要与大气圈、水圈的演化有关。

2．生物圈演化和生物成矿作用的发展

生物的出现是地球发展史上最重大的事件之一。生物圈与大气圈、水圈和岩石圈的演化发展密切相关。一方面大气圈中大部分的游离氧是由于生物活动的光合反应作用造成的；另一方面，大气成分的变化，尤其是分子氧含量的逐渐增多，引起生物进化和趋异的重大变革。在地质历史中生物进化的重要进程大体如下。

（1）最古老的、可能是微体古生物的化石产于南非巴伯顿绿岩带的燧石中，其年代近于3500Ma；而最古老的可以肯定为生物成因的构造见于西澳大利亚皮尔巴拉。太古宙微体化石只有原始的原核细胞类，它们是在无氧的环境中发育起来的，进食非生物成因的有机质，叫异养细胞。大约至少在3300Ma的时候已经有了自养细胞，即自己能够通过光合作用制造食物的生物，这可以从沉积碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值得到证明。早期生物的光合作用产生游离氧，所以一定要有一种接受氧的机制才能使太古宙大气圈的氧保持在现在大气的 $10^{-3}\sim10^{-6}$ 标准上。在缺乏氧媒介物酶的情况下，游离氧对生物细胞是有害的。现在知道，正是条带状铁建造的形成作用在长时间里使大气圈中的氧含量保持在一个对生物来说是安全的范围内的，使产氧的原核生物蓝绿藻能够在大致从2300Ma后大量发展起来，直到使大气圈变为富氧大气，巨大的条带状铁建造形成作用也随之而结束。近年来，在前寒武纪条带状铁建造中已经发现了更多与生物成矿作用有关的证据。人们愈来愈重视生物成矿作用在成矿过程中的意义。同样，近年来在南非 Witwatersrand 含金砾岩中也发现了明显的原始生物群落的证据，而且金和干酪根密切共生。

（2）1500～1800Ma的一个时期，大气圈的氧含量已经有了很大的增加，出现了早期真核细胞生物，它们具有原始的氧化新陈代谢机能，并有了细胞分裂的能力。随着大气氧含量达到现在大气水准的1%，出现呼吸作用，原始真核生物的神经系统和循环系统得到

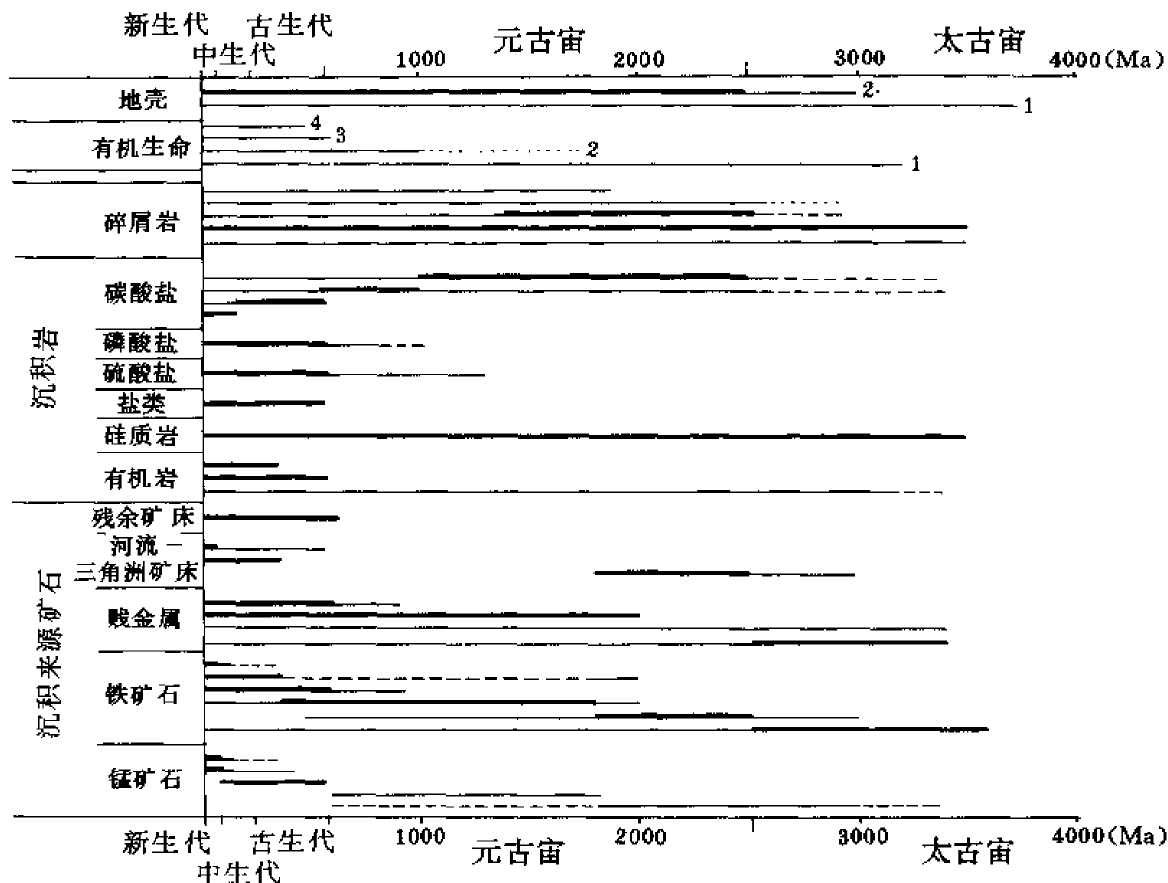


图 2-3 地质历史中地壳、生物圈、沉积岩及沉积来源矿石成分演变趋向总图

（据 Veizer，1976。原图见《层控矿床和层状矿床》第 3 卷第 19 页图 9）

地壳：1—太古宙“原地壳”；2—具有“花岗质”上部层的厚大陆壳。

有机生命：1—原核生物；2—真核生物；3—后生动物；4—陆生生命。

碎屑岩：1—杂砂岩；2—页岩及板岩；3—长石砂岩；4—陆相沉积的砾岩及正石英岩；5—红层。

碳酸盐岩：1—早期成岩白云岩；2—无机及（或）生物化学（?）石灰岩；3—滨海—浅海有机成因及生物碎屑质石灰岩及晚期成岩白云岩；4—深海石灰岩。

有机岩：1—沥青质页岩；2—石油及天然气；3—煤。

河流、三角洲相矿床：1—砾岩-U-Au 黄铁矿型；2—砂岩-U-V-Cu 型；3—砂矿及古砂矿。

贱金属矿床：1—火山成因及火山-沉积型；2—沉积盆地型；3—沉积红层型；4—碳酸盐-Pb-Zn 型。

铁矿石：1—Algoma 型；2—苏必利尔型；3—Clinton 型；4—Bilbao 型；5—Minette 型；6—河床、沼泽型，红土型等。

锰矿石：1—“碧玉铁质岩”型；2—火山-沉积及正石英岩-硅质页岩-碳酸锰型；3—碳酸盐组合；4—正石英岩-海绿石-粘土组合；5—沼泽及湖相矿床

发展。从已发现的元古宙微体生物群落地点来看，随着年代变新，微体化石也越来越趋于复杂，有些藻类建立起广泛分布的叠层石藻席。藻类活动对磷灰岩的沉积和富集起重要作用，含磷岩系常富含有机碳。我国南方震旦纪和寒武纪磷矿中已鉴别出多种藻类叠层石、凝源类和小壳化石。震旦纪锰矿中也发现了蓝绿藻和叠层石。据冉崇英（1989）报道，东川铜矿也有多种藻叠层石，且矿体与藻的生长富集区有关。

在元古宙晚期，大气圈中氧含量已超过现在大气氧水准的 1%，大气圈上部开始发育

臭氧层。由于臭氧层对紫外线辐射的屏蔽，海洋中的生物、包括深海远洋生物大量繁殖起来。

(3) 大致在680～700Ma前，最早的后生动物出现，此时大气氧压已为现在的几分之一。最早的动物群如软体动物，可能已含有骨胶原，但真正具有坚硬骨骼和外壳的化石则是在600Ma前后出现的。显生宙中生物界大的演化事件是450Ma出现脊椎动物，425Ma出现维管束植物，225Ma出现哺乳动物，150Ma出现显花植物。生物活动的出现和发展影响着地表环境，并参与了表生作用和表生成矿作用，例如在早古生代和晚古生代的一些时期与生物活动有关的缺氧环境中出现Mn、Co、U、V、Ni、Mo、Cu等多种金属的富集，但生物发展最直接的结果是形成有机岩类矿产。尽管在很老的地层中就出现了沥青质页岩和石煤类，但石油、天然气的大量聚积是在古生代、中生代和新生代。重要的煤矿床也是在古生代以后形成的。

三、非线性成矿说、成矿演化的均变和灾变

在此以前，讨论矿床演化的一个重要立足点是：地球的岩石圈、水圈、大气圈和生物圈是在演化的，矿床是在这些演化的环境中形成的，因此各时期的矿床也必定表现出长期的规律性变化。原苏联传统的成矿学研究按照褶皱带和地台的构造发展阶段分析成矿的演化和时空分布规律，或者把所有矿床类型归到各种类型构造建造带中，这都意味着认为矿床的形成和演化主要是受地壳特别是上地壳演化的控制。近年来，A·D·谢格洛夫(1989) 指出矿床与地壳构造之间的关系，实际上比过去想象的要复杂得多。他提出了非线性成矿的概念，用于说明深部地幔来源的矿床对地壳中形成的矿床之间正常的直接的相互关系来说是一种干扰。与地壳矿床表现出的顺序发展或旋回发展不同，地幔成因矿床与地壳矿床是独立的、平行发展的。通常看到它们与一些地壳矿床同时侵位或沿断裂构造叠加在含地壳矿床的构造建造带上。非线性成矿研究的目的在于阐明与壳下层构造有关的地幔矿床的生成和分布规律以及揭示地壳构造在地幔矿床就位中的作用。他所说的地幔矿床除了铬铁矿、铜镍等岩浆矿床外，还有很多原来划为火山沉积或热液沉积的铜-黄铁矿、铅锌、钨、锡、金、镍-钴砷化物矿床。

在整个地质历史时期中许多矿床类型表现出连续发展、重复再现和随着成矿环境改变而变化以至消失的情况，这些情况反映出由地球内部因素引起并有量变积累过程的均变性质。温德利 (1984) 指出，在考虑了地球早期特殊热动力条件所决定的岩浆作用、变质作用和沉积作用有显著差异的前提下，均变论原理仍可以运用于大陆演化的整个过程。现代均变论并不是说古今完全等同，而是认为了解现在可以作为认识过去的一种途径。D. T. Richard (1982) 从现代成矿作用和以前的矿床进行对比的角度，肯定均变论原则适用于成矿作用演化。另一方面，在成矿作用演化研究中也必须考虑灾变性事件可能带来的重要影响。早在60年代，Dietz (1964) 就提出加拿大肖德贝里含铜镍矿床的盆状岩体的出现与陨石撞击作用有关的看法，并在以后的研究中不断取得了更多的证据。80年代地球科学的一个重要进展是肯定了白垩系与第三系的界面上存在地外天体与地球撞击引起生物大规模灭绝的证据，类似事件在其他时代地层中也可能有记录。此外，现在认为一些地质时期里出现的大洋缺氧环境也与灾变事件有关，这就为研究与此种环境有关的海相富有机质沉积物作为生油岩及多种金属的容矿岩石提供了新的思路。考虑到地球历史的长期性，可以认为灾变事件的出现似乎是必然的。对于灾变事件的重大意义仍在探讨中。最近，陈衍

景（1991）讨论了2300Ma灾变事件的地质记录，认为灾变前后地球表层发生了多方面系统变化，包括多种成矿作用的时控现象，并认为这一时间应作为太古宙和元古宙的分界。

第三节　地质历史各阶段重要成矿作用

在很长的一个时期里，人们把成矿时代看作是地质历史时期中一些特殊的有利成矿阶段，并把它们与地史中的大造山旋回联系起来。在六七十年代，板块构造理论的提出和前寒武纪地质研究取得了重要进展，有力地促进了“大陆在进化中”概念的发展。矿床学家们也更有意识地从地球演化这个大背景中来研究各类矿床的形成和分布问题，进行了这方面的一些很有价值的综合研究工作（Watson，1976；Veizer，1976；Tugarinov，1979；Lambert和Grore，1981；Meyer，1981；Anhaensser，1981）。从这些研究中可以看出，成矿作用在地球历史的各大阶段有显著的发展和变化，有的矿床类型在长时期里连续形成，更多的矿床类型随着一定成矿条件的出现而出现，又随着相应条件的改变而发生变化或不再重现，总的趋势是成矿背景和矿床类型由少到多，由简单到趋于复杂（涂光炽，1988）。

一、太古宙地壳特征及矿床类型

太古宙地壳是从距今3800Ma起大致延续到2500±100Ma前后这个时期地球演化的地质记录。太古宙岩石出露于各大陆内部的一些古老克拉通中，可以区分出两大类太古宙地体，即高级变质区和花岗岩-绿岩带。在广阔的花岗岩、片麻岩区内分布着由变质为绿片岩相的镁铁质和长英质火山岩组成的长条形花岗岩-绿岩带是太古宙地壳最具特色的构造体制。

高级变质带中的岩石主要是长英质片麻岩、混合花岗岩、紫苏花岗岩和麻粒岩，由于深变质以致发生熔融而趋于均一化，许多岩石单元的原始性质已难以辨认。有些情况下存在一些早期火山沉积岩和层状火成杂岩残留体。高级带中矿化类型有限并很少有经济价值。不少麻粒岩-片麻岩带中都有条带状铁建造，含铁层呈层状、透镜状产于角闪岩及麻粒岩相片岩、片麻岩中。例如，格陵兰Isua含矿岩系年龄为3770Ma的铁矿层与角闪岩、滑石片岩等共生，铁矿石中有氧化物、碳酸盐、硅酸盐和硫化物。另外，还有斜长岩和超镁铁质岩中的层状铬铁矿，格陵兰Fiskenaesset杂岩层序顶部的斜长岩中的铬铁矿即为一例，印度南部和南非林波波带也有产在变质斜长岩、角闪岩和蛇纹岩中的铬铁矿。在高级变质区中的角闪岩中常有含Ni、Cu、Pb的硫化物带，只有博茨瓦纳林波波带Pikwe—Selebi地区的镍铜硫化物矿床是一个有一定规模的实例。对高级变质带矿床较少而且矿化分散有两个解释，一是地球演化早期成矿事件还不具备足以造成大量富集的条件，二是早期矿化富集在原始大陆演化或在其发展到高级活动带时遭受到了构造和热事件的破坏。

花岗岩-绿岩带是分布最广、矿产最丰富的一种太古宙地质背景，与高级变质区的矿产贫乏形成鲜明的对照。绿岩带是一种由火山岩、沉积岩组成的层序，下部为超镁铁质、镁铁质火山建造，中部为双峰式或钙碱性火山岩，上部常有杂砂岩、页岩等，是海底连续喷发、快速堆积的产物。绿岩带岩石的变质相一般为低压绿片岩相，有的地区为角闪岩相，甚至也可达麻粒岩相。这些岩层常出现在紧密褶皱中，作为花岗岩之间的向斜外露层出现。花岗质岩石中最多的是岩石化学上很有特点的英云闪长岩-奥长花岗岩系列。花岗闪长岩-石英二长岩-花岗岩系列岩石是绿岩带中典型的底辟作用产物。小岩株状钾质花岗

岩是太古宙最末期形成的。多数绿岩带年龄为3000～3400Ma，有的地区有2600Ma的绿岩带，说明此种地壳体制延续了相当长的时间。绿岩带中矿产的形成主要与绿岩带盆地火山-喷气沉积作用有关。绿岩带中最有典型意义的矿床类型如下。

镍：一类重要的镍矿床产于绿岩带层序底部科马提岩系中，见于加拿大Dundonold、西澳大利亚Kambald及其他地区。铁-镍-铜硫化物矿石产在橄榄岩质科马提岩透镜体底部或近底部。

铜锌：产在绿岩带富镁带上的拉斑玄武岩和钙碱系列火山岩及所夹的沉积岩系中，以铜锌为特征的块状硫化物矿床分布很广。加拿大阿比蒂比绿岩带长英质火山岩层中这类矿床最发育。绿岩带中部火山岩系常常有多旋回的火山建造，锌是在地壳发生过数次部分熔融后形成的岩浆组分中富集起来的。矿床大多分布在年代较新的绿岩带中，如加拿大的一些绿岩带。

铁：阿尔戈马型铁矿是太古宙绿岩带中典型的含铁建造。含铁层通常在火山岩系中产于流纹岩、安山岩或火成碎屑岩之间。铁矿石有氧化物相和碳酸盐相的，也常含有较多的黄铁矿、磁黄铁矿。

金：绿岩带中的金矿床也具有一定的层控和时控性质。例如津巴布韦和卡普瓦克拉通绿岩带中有产于条带状铁建造中的硫化物和碳酸盐相的层控矿床，以及块状硫化物中的层控和浸染型矿床。下部超镁铁质单元玄武岩质、橄榄岩质火山岩是大多数金矿化的原岩，但金矿以富集在花岗岩周围地区的大脉形式产出。西澳大利亚的Golden Mile也是在镁铁质的粗玄岩和拉斑玄武岩中含金，富含黄铁矿、碲化物和含石英、碳酸盐的矿石富集在镁铁质火山岩和酸性火山岩的交界部位。伊尔岗地块大脉型金矿是在与此相似的地质背景下形成的。阿比蒂比带金矿主要产于与长英质熔岩、火成碎屑岩有关的次火山岩中，最重要的矿床靠近花岗岩质侵入体的绿岩带边缘，而且离花岗岩越远越少。现在一般认为金来源于绿岩带的镁铁质和超镁铁质火山岩，但其富集则是在花岗岩上升到绿岩带中时引起的。在上部地壳温度为450～550℃时，绿片岩中的金重新活动，而在石英脉发生沉积时，大约是在300～400℃。绿岩带中普遍而具有特征的变形作用是含金石英脉在绿岩带广泛发育的一个必要条件。

铬铁矿：绿岩带中也有铬铁矿矿床，例如津巴布韦塞卢奎铬铁矿矿床中的含矿蛇纹岩及滑石化碳酸盐化超镁铁质岩是侵入在塞巴克维群片岩系中的层状岩体。阿比蒂比带也有铬铁矿，是规模更小的一些矿床。此外，太古宙活动带中也还有最大的绝榴石富集区和最大的钽产地及其他一些矿床。

太古宙矿床形成的地质背景主要涉及到绿岩带，目前提出了不同的成因模式。在地壳广泛的活动性和高热流值影响下，玄武岩浆大量喷出以及火山物质连续再循环是太古宙特有的，而绿岩带火山沉积岩层序的形式则与以后地质时期活动带环境有可以对比的地方。

中国太古宙地壳主要出露在华北克拉通内。冀东有重要的铁矿和金矿床，含矿岩系部分分布在麻粒岩和高级角闪岩相岩石中，铁矿层受到复杂的褶皱变形，矿石具有片麻岩状外貌，磁铁矿、石英粒度大。金矿多受构造变形和退化变质带控制。内蒙古中部太古宇集宁群中的石墨矿体主要产于夕线榴石斜长片麻岩中，石墨矿层呈薄层状与夕线榴石片麻岩和含榴长英岩层相间出现。辽东半岛地区的太古宇经近年来的研究（张秋生，1984），确定为花岗岩-绿岩带。这一地区的矿床类型与绿岩带中的是一致的，包括块状硫化物铜锌

矿床、铁矿床和金矿床。红透山矿床金属组合以铜锌为特征，并伴生金。鞍山地区铁矿层产在绿岩带上部层位，变质级别为角闪岩相，大于5亿吨的十数个大型矿床和一些中小型矿床大致呈带状分布。从其产出环境及矿体的连续性等特点来看，相当于阿尔戈马型。产于太古宙绿岩带中的辽北清源与长英质火山岩有关的金矿和产于鞍山群茨沟组条带状铁建造中的金矿都未构成重要工业矿床。东风山麻粒岩相硅铁建造中的金矿时代推测晚于2800Ma。此外，属于新太古代的矿床类型还有内蒙古、辽宁产在片麻岩中的白云母伟晶岩、铌稀土伟晶岩。

二、元古宙构造演化和矿床类型

元古宙广阔的火山岩和沉积岩层序沉积在固化了的绿岩带或高级片麻岩侵蚀基底之上，标志着地壳演化进入一个新的发展阶段。在最早的坚硬大陆地壳形成的时候，另一些地方绿岩带还在形成之中。所以，太古宙末并没有发生全球同时性的重要变化。对世界大多数地方来说，元古宙稳定的基底在（2500±100）Ma开始形成，（1800±100）Ma时地球表面又发生过一次重要变化，但元古宙地壳稳定构造体制一直保持到（600±100）Ma。

最早的上壳层沉积序列是在非洲南部的卡普瓦尔克拉通上形成的。克拉通盆地内早在300Ma以前就形成了玄武岩和包括铁建造在内的沉积岩及某些经过一定分选的碎屑岩。在庞哥拉（Pongola）盆地继续形成时代为3000Ma的碎屑岩和火山岩，接着在这个古元古代盆地中依次又形成Dominion超群、Witwatersrand超群、Ventersdop超群和Transvaal超群。每一个层序的分布范围都随着地壳增厚（变得更稳定）而不断扩大。同时其中沉积岩相对火山岩的比例也在逐渐增大。古元古代火山岩是巨厚的不连续的拉斑玄武岩质的大陆溢流玄武岩与钙碱系列的富钾安山岩和流纹岩以及大量火山碎屑岩。沉积岩组合包括砾岩、石英岩、长石砂岩、砂质页岩、白云岩和灰岩、燧石岩及铁建造，以稳定组分增多为特征。地层的巨大厚度和大量碎屑沉积的浅水标志，表明这种新型克拉通盆地必定是长期缓慢下沉的。南非古元古代盆地沉积岩系和其他与其相当的沉积岩系中的碎屑岩呈灰绿色，有大量黄铁矿和沥青铀矿碎屑及各种形式的未氧化的碳质，反映当时水圈和大气圈缺乏自由氧。元古宙沉积岩系分布地区岩层产状平缓，主要变形为宽缓挠曲、隆起、坳陷和断裂，一般只有很轻微的变质作用。南非的Witwatersrand是世界上最大的金矿和重要铀矿产地。金作为碎屑矿物经河流与三角洲作用富集于浅水内陆海边缘的冲积扇中，邻近的太古宙绿岩隆起区是金的源区，矿床的形成具有最明显的再循环的性质。加拿大休伦超群、巴西的雅科比纳系等有类似的金铀砾岩，也有只含金或只含铀的类似岩层。

古元古代还形成许多巨大条带状铁建造，集中分布在太古宙克拉通边缘的古元古代盆地或海槽中。据统计，条带状铁建造占古元古代沉积岩系总厚度的15%。形成条带状铁建造的最盛时期为1800～2600Ma，在2000～2200Ma期间达到最高峰。元古宙苏必利尔型条带状铁建造常与燧石岩、白云岩、石英岩、黑色页岩等共生，火山岩较少或无火山岩伴生。一些重要的元古宙条带状铁建造厚度从200m到600～700m以上。内部具有薄纹层，一些特征层可稳定延伸数十公里。铁建造也有氧化物相、碳酸盐相、硅酸盐相和硫化物相。一般认为元古宙条带状铁建造是在起伏很小的浅水陆架或边缘盆地中形成的。许多含铁建造与厚层碳酸盐相伴生，这些沉积可能受高的CO_2分压控制。在一些含铁建造的燧石中鉴定出蓝绿藻和菌类化石。当时大气中氧浓度极低，铁细菌可能加速了铁的沉淀。

在古中元古代发生的镁铁质、镁铁质岩浆侵入事件是元古宙另一种重要成矿背景。一

些进入元古宙稳定下来的克拉通先后又出现了破裂，这是一些分布在广阔的大陆地块上的巨型断裂系。深部来源的岩浆侵入其中形成规模宏大、有的是横贯大陆的岩体。多数这类地区在以后的地质历史中保持稳定，使得岩体得以完好地保存下来。温德利（1984）把这些岩体分为三类：一类是似层状巨型岩墙，就位于固结后又经破裂的绿岩带或花岗岩中；第二类是大型粗玄岩或辉绿岩岩墙群，也多穿切太古宙绿岩带和高级变质带；第三类是层状火成杂岩，侵入在古老基底中或不整合于其上的古元古代沉积岩层之上。这类镁铁质、超镁铁质岩形成的时间主要在1500～2500Ma。南非的大岩墙和层状杂岩体有相似的矿化类型和成矿金属元素组合（Cr-Ni-Pt-Cu）。津巴布韦大岩墙的层状岩或岩体中主要产铬铁矿，其四个次级杂岩体中之一的哈特利杂岩中有出现于各个旋回底部的11层铬铁矿层，岩体年龄2514Ma，推测原始岩浆为高镁玄武岩浆。地幔中的分馏作用是导致这种岩浆中铬富集的主要原因。南非布什维尔德杂岩是世界上最大的岩浆型矿床，包括杂岩体下部层状辉石岩、苏长岩、斜长岩中的铬铁矿，Merenskey层Pt族元素和古铜辉岩中的铜镍及上部层状斜长岩中的钒钛磁铁矿，在较晚侵入的上部花岗岩中还有锡。现在认为杂岩体是在持续沉陷作用下侵入于Transvaal超群中的，镁铁质杂岩形成年龄为2095Ma。

如果说古元古代地壳构造体制发生了根本变化，那么可以说中元古代地球表面的化学条件则发生了重要的改变。这一改变导致了沉积物类型从而也是沉积成矿作用的深刻变化和发展。表现在条带状铁建造的形成在2000Ma达到高潮之后延续到1800Ma，以后即突然终止。火山成因的块状硫化物矿床到这个时期以后也几乎消失了。这标志着地球上的火山活动已限制在很有限的活动带中。广阔的大陆架浅海中蓝绿藻的繁殖使水圈保持为还原状态的平衡条件已受到破坏，海水中从此有了多余的氧，多余的氧从水体进入大气圈。地表的氧化状态决定了在1700Ma前后出现了最早的红层。同样原因，海水中硫酸盐的增加促成了早期硫酸盐蒸发岩的形成，在巴西和加拿大巴芬岛都有1700Ma形成并变质为含方解石、天青石、透辉石、方柱石等矿物的早期蒸发岩。在海洋中由普遍无氧局部氧化的环境转变为一般的氧化环境中有局部的还原环境。这种变化影响着新的金属硫化物沉积矿床包括中元古代以来沉积岩容矿的铜铅锌硫化物层状矿床的出现。较早的是格陵兰西部1700Ma的，我国辽东和朝鲜1600Ma的。澳大利亚的麦克阿瑟和蒙特艾萨，被认为是最早的铅-锌-白云岩组合，年龄为1400～1600Ma。加拿大Sullivan铅锌矿床成矿年龄为1250～1340Ma。这些矿床硫化物的硫同位素表现出来自海水硫酸盐的特征。近年来在认识到这些矿床成矿背景多位于海槽边缘断裂带附近及矿床具有同生热液成因特征的基础上，建立了喷气-沉积成因模式。

在长期稳定的元古宙联合大陆形成之后直到1000～1200Ma的长时间里，广泛固结的陆块内几乎没有出现重要的活动带和造山过程，但这个时期内发生过非造山岩浆活动，形成了有特色的岩石组合，包括斜长岩、环斑花岗岩、石英斑岩质熔岩、高原玄武岩、碱性杂岩、碳酸岩等。温德利（1973）对比了北大西洋周围四个主要地区从1100～1700Ma间发生的地质事件，认为这些地区形成于1500Ma以前和1400～1500Ma间的斜长岩和花岗岩类是有成因联系的，它们都是受地壳垂直运动控制的岩浆上涌活动的产物。在这类地区接着形成了陆源的红层和高原玄武岩，随后又形成了基性岩墙群、层状岩体以及碱性杂岩、碳酸岩。这些事件表明在1400Ma前后大陆裂谷开始形成，晚期岩浆岩组合是明显受裂谷作用控制的。在大陆演化出现的这种环境中，又有了新的成矿作用类型，在一些大型

斜长岩体中出现钛铁矿、含钛磁铁矿、赤铁矿矿床。花岗岩是含锡的，有的还含钽，或有钨、铀、钛、铌、稀土富集。有的玄武岩显著含铜。碳酸岩岩体中含较多的 U、Th、Nb、Be、Li、Sr 和 REE。Sawkins（1984）把这种岩浆活动和成矿作用归为与地幔热缕和热点有关的一类，并确认它们在地质历史中出现于一定的时代。这种类型的岩浆活动及有关成矿作用是在有了厚大稳定的大陆壳背景下发生的。

新元古代砂页岩沉积中的铜矿在世界许多地区都有分布，重要的代表是中非的铜带，澳大利亚的阿德雷德。大面积分布的浅水盆地砂页岩中的铜矿在古元古代开始出现，但到中新元古代才成为一种最具广泛重要性的成矿作用类型。这类矿床含矿岩系是在大陆边缘盆地中形成的，有证据表明盆地受裂谷作用控制。前期镁铁质火山岩是铜的重要来源，Watson 特别强调这种地表营力造成的金属再循环作用是紧接着这种金属迁移到地壳上部后发生的。中非铜矿有赞比亚、加丹加和邻区的特大铜矿床，分布在新元古代大克拉通的南缘。含矿岩系加丹加群下部罗安（Roan）组覆盖在有起伏的花岗岩、片岩基底之上，含矿层下部碳酸盐沉积物中的藻礁反映了近岸浅水沉积环境。铜矿化产于页岩、砂岩和长石砂岩中，也可形成于白云岩中。硫化物矿化具有明显同生沉积特征。从区域背景来看，含铜建造是在发生于 900Ma 时的一次造山运动之后形成的，在克拉通上有 900Ma 喷出的 Bokoban 火山岩系。

澳大利亚南部阿德雷德地区新元古代阿德雷德岩系和寒武纪沉积岩分布在斯图尔特陆架区和以断裂相隔的阿德雷德地槽区。陆架上的地层较地槽区薄，产状平缓且未变形。地槽区地层厚近 10000m，有 1076Ma 的基性火山岩，在 500Ma 时受到变形和花岗岩浆的侵入。在陆架上和地槽区内均有新元古代沉积岩层中的层状铜矿化，或者在砂岩-泥岩、白云岩中呈浸染层纹状，或者在白云岩、含磁铁矿燧石层中呈黄铜矿黄铁矿富集层，但矿床的经济意义远不能与中非铜带相比。值得重视的是在斯图尔特陆架区北端，1975 年发现了奥林匹克坝超大型铜、铀、金、稀土元素矿床。奥林匹克坝矿床产于厚约 350m 的沉积岩盖层不整合面下的基底岩系中。基底岩系划分为奥林匹克坝组和格林菲尔德组，分布受地堑控制。几乎所有地层单位都有矿化，达到工业品位的是奥林匹克坝组和格林菲尔德组下部。含矿岩石主要是复矿碎屑角砾岩。矿化分为层控型和生成较晚的穿切型。层控型硫化物均匀浸染分布在角砾岩富赤铁矿的填质中；穿切型产于平行地堑长轴的线性带内。奥林匹克坝铜矿的特点是产在受断裂控制的凹槽中堆积起来的厚层沉积角砾岩中，角砾可能是由陆相环境中的泥石流、火山泥流及沿活动断崖的岩崩堆积形成的。金属来源可能与陆内裂谷作用有关。北美新元古代贝尔特超群具有类似的沉积建造特点，红层中普遍含铜，但未发现具开采价值的大矿床。该岩系形成于 850～1450Ma 间。

中国元古宙成矿作用有重大意义，任纪舜（1990）划分的金属成矿区中属于重要元古宙矿床类型的有华北成矿区吉林高兴、丹东元古宙混合花岗岩或花岗片麻岩中的石英脉型金矿，其花岗岩同位素年龄为 1754Ma；内蒙古白云鄂博的铌稀土铁矿床；河北大庙斜长岩中的钛磁铁矿矿床，以及新元古代的宣龙式铁矿；山西及河南五台群及相当地层的铁建造；下扬子成矿区的铁建造和鄂东地区南沱组中的含铜砂岩；南岭成矿区湘西元古宙变质岩中的层控型白钨矿矿床；海南石碌群中的铁矿床。

张秋生（1984）在中国早前寒武纪成矿作用研究中划分出属于古元古代的辽西硫铁矿床集中区、硼矿床集中区和海城大石桥菱镁矿矿床集中区，五台铁矿床集中区和中条山铜

矿床集中区，提出了在太古宙克拉通裂开基础上形成的元古宙坳槽带的概念，特别详细研究了辽东半岛古元古代沉积建造的辽吉岩套和其下部富硼钠质火山岩系中的层控型硼铁矿床和硫矿床，以及上部浊积岩系中的层控铅锌矿床。近年来的工作证明，内蒙古中部元古宙层状铅锌矿床也有很大远景。

对几种中国元古宙有特色的矿床类型的形成条件进行了较为详细的研究。辽东半岛层控硼矿床产于古元古代南辽河群中。该群下部富硼电气石浅粒岩夹斜长角闪岩及富镁大理岩的原岩沉积建造为优地槽环境水下火山喷出杂岩，经历了角闪岩相区域变质作用，同位素年龄为 2167Ma。硼矿床的分布受与火山活动中心有关的花岗岩穹丘控制，主要分布在蛇纹石化大理岩中。其矿物组合有硼镁石-硼镁铁矿和磁铁矿-硼镁铁矿等组合，是富硼（或铁）的碱性溶液交代原岩形成的。硼的来源与火山活动密切相关，来源于深部。古元古代层控硼矿床成矿作用特殊，似乎具有不再现性。辽南层控滑石菱镁矿矿床产于古元古代辽河群同位素年龄为 1900Ma 的岩系中，含矿层位为其上部的大石桥组，矿体严格受上部硅质白云石大理岩段控制。菱镁矿层与大理岩、千枚岩互层，在几十公里内稳定分布；滑石矿床也具有层控性，有的则受断裂控制，呈脉状或不规则状。菱镁矿和滑石都受到沉积期后各种热液的改造。层控菱镁矿的沉积环境是冒地槽浅海潮间带环境，镁的富集与早前寒武纪海水含镁较高有关，藻类在镁的聚积过程中起了重要作用。大量的镁很可能来源于深部。白云鄂博铌稀土铁矿床位于华北地块北缘元古宙褶皱带中，北邻内蒙古海西褶皱带。元古宙白云鄂博群是一套浅变质的含砾粗砂岩、中细粒砂岩、粉砂质泥岩、泥晶白云岩、粉砂质泥岩的岩石组合，同位素年龄集中在 1500Ma。铁矿体主要分布于白云鄂博群上部白云岩中，呈大透镜状和似层状。矿石组成较复杂，磁铁矿、独居石、氟碳铈矿、铌铁矿、易解石、烧绿石、白云石、金云母、萤石、磷灰石、重晶石、碱性角闪石和碱性辉石等矿物在各矿段广泛分布，但它们的含量变化是很大的。虽然已经作了很多矿床地质、地球化学方面的详细研究，白云鄂博铁矿成因问题仍在继续争论中。近期工作对白云岩的沉积成因取得了较多的证据，并推测在华北地块北缘有一个矿床类型不同但位于元古宙地层中的稀土成矿带。此外也肯定了古生代岩浆活动包括早期镁铁质及碱性岩浆和晚期花岗岩浆热液作用对成矿的贡献。

孙大中（1991）最近指出，中国北方古元古代成矿作用意义重大。华北克拉通内部和边缘已知存在有 2000～2400Ma 的活动带，这些活动带早期有与国外太古宙绿岩带特点相似的铁金成矿作用，但时间滞后，晚期有与国外中新元古代冒地槽或裂谷特点相近的层状铜铅锌矿床的形成作用，但时间趋前。华北克拉通上的元古宙有良好的连续地质记录，并且有铁、锰、硼、铅锌银等沉积-层控矿床形成。此外，华南三个前寒武纪地壳块体——扬子、华南及其间的赣湘粤桂块体的成矿作用各有不同特点，不仅反映在元古宙活动带成矿作用上，而且也表现在前寒武纪地壳对后来壳源重熔花岗岩成矿专属性特点的影响上。

三、显生宙的板块构造体制和成矿作用

显生宙的矿床很多都是分布在一些巨大的造山带中。显生宙以来，洋壳再循环带动大规模板块运动，出现了围绕大陆边缘的火山岛弧，生成了以断裂为边界的弧后盆地以及广阔的陆表海，因而大大地增加了成矿环境的数量和种类。可以说显生宙既有与太古宙火山成因相似，又有与元古宙沉积成因相似，但在地球化学和地质构造上又发生了新的变化的各种成矿作用类型，并且还出现了与增生板块机制及硅质岩浆极端演化有关的新的矿化作

用类型。

在新元古代的十几亿年中，火山成因块状硫化物矿床变得少见并且小而分散，但从早古生代加里东期开始，又有非常典型的火山成因块状硫化物矿床出现在造山带内部变形了的火山岩系中。同时，在一些古生代造山带中也开始看到斑岩铜矿。例如北美阿帕拉契加里东褶皱带西部和北部寒武纪—奥陶纪岩层中出现与石英二长岩小岩体有关的斑岩铜矿。与此相似，哈萨克斯坦褶皱带也有加里东、海西期的斑岩铜矿，但在同期的乌拉尔褶皱带中则广泛发育块状硫化物矿床而没有斑岩铜矿。这种差别可能与两个带下面消减带的性质有关。中生代的日本的块状硫化物矿床和西南太平洋的斑岩铜矿也是这种情况。澳大利亚东部塔斯马尼亚古生代褶皱带是南方大陆巨大的边缘带的一部分，这里有重要的富铅锌铜块状硫化物矿床。与新南威尔士产于奥陶纪和早志留世玄武安山岩火山岩系中的铜锌矿床相比，Captains的重要铅锌银矿床产在晚志留世更富长英质的安山流纹岩中。这说明铅含量的增高是大陆边缘下洋壳板块消减过程中有更多大陆壳加入的结果。与块状硫化物矿床的形成出现新的高潮同时，含金石英脉又在显生宙造山带中出现了。容矿岩石是黑色页岩，代表火山弧后还原环境中的沉积物。含金石英脉是在剧烈的变形期间的中等温度下形成的。澳大利亚昆士兰和塔斯马尼亚年青花岗岩中产锡矿床。锡和钨也分布在欧洲海西期构造带花岗岩中。钨、锡、钼是在海西期花岗岩中第一次富集到矿床规模的，Watson (1917) 早就指出这是大陆壳重复循环的结果。在欧洲海西期构造带中还再次出现了铀的富集。

在显生宙沉积盆地中，鲕状赤铁矿成为化学沉积物中的铁岩沉积，其中不再有条带状铁建造中的燧石。可能是由于洋脊活动的原因，在早古生代期间大陆海拔高度普遍下降，最后如北美中部那样成为广阔的沉积碳酸盐的海盆，这就出现了密西西比型矿床形成的背景。裂堑型泥盆纪盆地是沉积岩容矿铅锌矿床成矿的有利位置，它们可能分布在适合于形成蒸发盆地的纬度上，并且在停滞的底层水中有贱金属的富集。这些金属可以是也可以不是由裂谷活动供给的。这些沉积物中常有铁镁质岩墙或岩床或者有一些中性火山岩。在古生代造山带快要结束的时候，二叠纪广阔的浅海在欧洲出现，从北向南超覆沉积了英国、德国的含铜页岩，以及向东到波兰、乌克兰的巨大沉积岩中的贱金属硫化物矿床。这一特征的含矿层是包括红层、巨厚的蒸发岩的一大套岩系的一部分，含硫化物的黑色页岩只是其中很薄的一层。如此大面积的沉积层位的金属来源是不容易很好解释的，但在一些海湾地带，裂谷的控制作用能较好地解释矿体的形状、矿带的分布特征以及金属的来源。

古生代后期形成的联合大陆的分离从三叠纪开始，侏罗纪、白垩纪是分离的主要时期，在大陆板块内部和边缘可以看到中新生代各个时期与大陆分裂前后有关的成矿背景。在联合大陆解体时，形成与陆内隆起和裂谷、裂堑有关的矿床，如奥斯陆地堑中产有这一时期最早的碱性岩和其中的磷灰岩矿床。东非裂谷系具有从中三叠世到近代的穿时的岩浆活动，形成很多的超基性碱性岩和碳酸岩。马拉维裂谷侏罗、白垩纪和第三纪裂谷碳酸岩中拥有很多磷灰石、铌、稀土元素矿床，个别有铜。含金刚石的金伯利岩虽然从元古宙开始就有，但主要的金刚石矿床形成于中生代和新生代。这些古老地块不断增厚，而地壳的巨大厚度是形成金刚石的重要背景。在大陆内部有地幔热缕活动形成的非造山岩浆岩，如尼日尔焦斯高原有代表性的含锡花岗岩。尼日利亚的贝努埃海槽与相应的南非亚马逊地区是大西洋形成前三叉裂谷保留在大陆中的两个分支，贝努埃海槽中白垩纪沉积物中的铅锌

矿床也是这一成矿作用类型的代表。在北非摩洛哥、加蓬和安哥拉等沿海地区有许多白垩纪红层中的铜矿，这也是南大西洋裂谷的进一步发展在大陆边缘形成的。鲕状褐铁矿只能在大陆上局部地区的一些浅水盆地中形成。黑色页岩中的铅锌矿床和碳酸盐岩层中的铅锌矿床也没有古生代那么重要和常见。

古生代末期联合大陆分离后各个板块的相对运动决定了中生代造山带的格局。中生代和第三纪受造山带控制的矿床的分布与现代板块边界是一致的，最重要的是地中海成矿带和环太平洋成矿带。与古生代联合大陆特提斯边缘有关的中生代造山带叠置在先前的加里东和海西期褶皱之上，联合大陆特提斯边缘的关闭生成了阿尔卑斯-喜马拉雅带。阿尔卑斯有三叠纪蒸发岩及产于早期地堑中的灰岩中的铅锌矿。向东到喀尔巴阡和高加索有土耳其的豆荚状铬铁矿、原南斯拉夫的块状硫化物矿床和希腊的银矿床。塞浦路斯型黄铁矿型铜矿也在这个地区内，这种矿床是在增生板块边缘形成的块状硫化物矿床的典型代表。在高加索，侏罗纪和白垩纪花岗闪长岩及安山岩广泛分布。到土耳其东部和伊朗有始新世的岩体，其中产有重要的斑岩铜矿。连续向东还有斑岩铜矿带，同时出现主要为晚白垩世的花岗岩，其中有锡、钨和金矿。在中国和马来西亚都已查明有斑岩铜矿。

环太平洋成矿带也是从古生代联合大陆破裂时开始发育的，大陆的破裂向围绕太平洋的大陆之下倾斜的消减带提供了对岩浆活动和矿床的形成有利的构造和环境条件。在南美西部和日本，矿床的分布与会聚板块边界的关系可以看作是一种最简单的表现形式。南美主要是以安第斯型斑岩铜矿，而日本是以与岛弧火山作用有关的火山成因硫化物矿床的黑矿而著名的。黑矿中伴生有丰富的硫酸盐沉积，这种沉积是由于气态硫进入氧化状态的海水时发生强烈的氧离子交代作用而形成的。这与无硫酸盐、贫铅、以镁铁离子交代作用为特征和更具还原性环境的太古宙硫化物矿床相比有很明显的区别。在菲律宾也发现有小的块状硫化物矿床，再向南到西南太平洋则又出现重要的斑岩铜矿省。原苏联地质学家很早就提出环太平洋带内带和外带有不同的金属组合。近年来，伊齐克松划分出澳亚含锡体系，大铜环和大含金环等成矿单元。他们在对亚洲东北部环太平洋的研究中还强调了陆成构造和陆缘火山岩带对锡、铅锌等金属成矿的控制。在太平洋的另一侧，南、北美科迪勒拉型矿床主要是在大陆向西迁移，接近或达到西面俯冲著的板块边缘上时形成的，同时还形成晚古生代到早中生代类似日本的块状硫化物矿床和中生代直到第三纪时的安第斯型矿床。在南美，这种作用一直延续到近代。北美西部的造山带具有更为复杂的构造演化史，与岩浆作用有关的成矿带宽达1500km，其中产有大型斑岩铜矿床和钼矿床以及许多夕卡岩型和与火山作用有关的浅成低温金银矿床。斑岩铜矿成了这一时期贱金属富集的一种重要形式。不论是在大陆边缘还是在岛弧，它们都与板块俯冲作用形成的火山岩浆物质有成因关系。这种岩浆并非简单来自下降板块的部分熔融，而是也有大陆壳成分的参与，特别是富钼岩石可能是大陆壳多次再循环的结果。从落基山前到海洋地带有晚至35Ma的岩浆活动，主要形成基性火山岩和大量熔结凝灰岩，其中有与小岩体或破火山口热液活动有关的重要金银矿床。这类矿床的存在表明，该区有新的深部热源，也有人推测是由于大陆叠置到一个洋脊之上的结果。

中国显生代矿床是在复杂多样的地质背景下形成的，尤其是中国东部区域成矿的一些特点早就引起了人们的注意。国外古生代 Clinton 型鲕状赤铁矿矿床在中国的出现是最早的。华北板块上最初的沉积盖层是长城系，其底部岩组中的宣龙式铁矿是典型的鲕状赤铁

矿矿床。含矿层形成于海滨潮坪环境，矿石还具有藻叠层石的构造特点。如前所述，华北晚前寒武系沉积厚度巨大，近期研究发现有多个火山岩层位，以及较多环境演化和早期生物遗迹证据。其中不但有铁矿，而且还有锰、硼和铅、锌、银、黄铁矿等沉积层控矿床。寒武系和奥陶系在一些地方几乎是连续形成的浅海相沉积。河北南部和山西中部中奥陶统中形成了较早的硫酸盐蒸发岩沉积矿床。石炭纪海侵在下古生界侵蚀面上形成了重要的铝土矿矿床。中国南方陆台上的晚前寒武纪和早古生代沉积也有自己的特点和不同的含矿建造，晚前寒武系顶部和下寒武统的碎屑岩-白云岩沉积岩系中都有重要磷块岩矿床形成。在江南古陆周围及其他地区的早古生界中还有广泛发育的黑色岩系，其中含有 Mn、Co、Ni、Mo、V、U 等，这些金属的富集除特定的海洋环境外，生物活动也是成矿的重要因素。中国南方在加里东运动后的泥盆纪广泛出现海侵，在浅水台地相碳酸盐和深水盆地炭泥质灰岩相中都形成了具层控特征的铅锌、黄铁矿矿床。它们出现在台地边缘的碳酸盐相和碎屑岩相过渡带及礁灰岩中，这可能与长期活动的基底断裂带控制了台地卤水和深循环热卤水的活动有关。秦岭泥盆纪层控铅锌矿床具有同生热液沉积成因特征并受到了造山作用的显著改造。下扬子地区古生代断陷海槽中还有石炭纪或更晚形成的热水沉积矿床。早古生代造山带（包括内蒙古、兴安岭、天山、祁连山、秦岭等地）中有与海西期火山岩有关的块状硫化物矿床或超镁铁岩中的铬铁矿矿床。在海西造山带中，发现了多宝山斑岩铜矿。多数铬铁矿成矿条件与豆荚状铬铁矿的一致。

中生代中国许多地区有重要的构造-岩浆活动，特别在中国东部。燕山早期是最重要的成矿时期，长江中下游的斑岩、夕卡岩型铜矿和铁铜矿床与最具特色的南岭、秦岭、燕辽地区的钨锡铝矿床都与燕山期花岗岩类有关。中国东部大陆边缘也就是环太平洋成矿带中国境内的部分，这里大范围的以陆相中酸性为主的火山岩浆喷发和偏碱性花岗岩浆的侵入活动及有关的成矿作用可以认为属于地壳的构造活化范畴。近期研究表明，成矿带矿床的形成条件不仅受边缘俯冲带的影响，而且与基底类型及构造有关。如吉-黑褶皱带和闽浙地区大陆边缘岩浆活动主要形成火山岩，而其间华北陆台范围内则主要形成深成侵入体。各地段基底的前寒武纪、加里东期或海西、印支期地层对燕山期成矿作用金属种类都有控制意义。另外，近期研究还表明成矿带不同地区成矿时代向洋迁移的规律：环太平洋西部大陆内以中生代时期大陆边缘构造-岩浆活动为主，新生代构造-岩浆活动带则东移至日本列岛、我国台湾、菲律宾及巴布亚新几内亚一线。与此有关，我国松辽、华北、湘赣有中生代内部带，其中形成了与中酸性岩浆活动有关的金、铜、锡、钨等矿床，与其相对应的外带可能延至贝加尔一带；而新生代时期亚洲大陆上外带边界不超过太行山，台湾有内带金铜矿，大陆内部松辽、华北平原地区蕴藏着石油。中国西南地区中新生代属于阿尔卑斯-喜马拉雅成矿带，已知其内有西藏玉龙等斑岩铜矿及滇西花岗岩锡矿。

四、现代成矿作用特点及其研究意义

现代成矿作用应该包括最近地质时期内发生的和现在正在进行的各种富集成矿元素的作用。与大陆上表生作用相联系的矿床类型，如风化矿床、砂矿、现代盐湖矿床等，由于其形成位置较浅，成矿作用在常温常压下进行，因此比较容易进行观察，甚至可以进行长期动态观察，也比较容易进行实验验证，从而有利于取得对成矿地球化学过程的深入了解。例如，五六十年代以来，对红土型风化壳中 Fe、Si、Al、Ni、Co 等元素的迁移和富集，现代盐湖中 Na、K、Cu、Mg 以及 Li、Rb、Cs 等在反复溶解、沉淀中富集进行研究

的成果早已成为矿床学内容的组成部分。近年来，引起人们对现代成矿作用给予特别关注的原因是，在这一时期中，先后在一些大陆边缘近代沉积盆地进行深部钻探时和在海洋考察中发现了含金属热水及其沉积物，其中包括多种重金属硫化物。显然，这些成果已经涉及到与深部来源热液有关的成矿过程。目前，现代成矿作用研究主要集中在以下三个方面。

1．海底热液活动及其沉积作用的研究

从1948年发现红海近海底水温异常，到1964～1965年英国“发现”号发现热卤水下沉积物富含金属，经历了近20年时间。测绘海底图时查明红海海底有几个明显的洼地，其水温在30℃以上，最大的AtlantisⅡ号洼地当时下层水温达56.5℃。热卤水中Fe、Pb、Zn、Cu、Co、Ni含量比正常海水高一百至数千倍。红海含金属沉积物中以铁的氧化物和氢氧化物分布最广，在AtlantisⅡ号等洼地中有硫化物。与金属沉积物伴生的正常沉积物比例很小，表明沉积作用主要受热水活动控制。洼地底部断裂与海底扩张有关。开阔大洋中含金属沉积物的发现和证实要晚一些。1966年从12°～16°S太平洋隆起脊上采到最初的含金属沉积物样品。1971～1972年在太平洋东部加拉帕戈斯及鲍尔洼地发现含Fe、Mn沉积物分布在5°～22°S的海底广大地区。1977～1978年先后几次潜艇考察发现加拉帕戈斯裂谷轴部的富锰铁沉积物丘堆及20℃热水流出口，观察到20°N附近的太平洋中脊轴部的含Zn、Cu块状硫化物。1979年美国“Alvin”号载人潜艇上的研究人员发现了在2610～2650m深处枕状熔岩覆盖的海底上耸立着的含硫化物和不含硫化物热水喷口（即“黑烟囱”和“白烟囱”）及附近的硫化物丘堆。80年代以后，在瓜亚马斯海盆南裂谷和胡安德富卡海岭等地继续发现了块状硫化物和热液喷口。后来的工作，在东太平洋中隆9°N、21°N、13°N、10°S等处证实有较浅的岩浆房存在。这些地方扩张速度快，有高的地温梯度。由此可以推知热液系统是在浅处形成的，流到海底时仍保持高温和还原性质，所以能形成硫化物。在原来认为扩张速度低、不利于形成硫化物沉积的大西洋中脊上，1985年，在26°08′S的中脊裂谷上也发现了活动和宁静的热水喷口及块状硫化物沉积。此外，在日本伊豆小笠原海岭和冲绳也发现了热液沉积物。洋中脊地区形成的硫化物矿床与塞浦路斯型矿床形成背景相似，日本的伊豆小笠原弧的环境则可能类似黑矿型矿床的形成环境。

2．大陆边缘岛弧火山地热区成矿现象

通过火山现象了解与岩浆有关的成矿作用的想法很早就有。许多人收集并分析过火山气体及升华物质。近期有人在圣海伦斯火山口用石英管取了样，发现样品在冷凝过程中生成固相的Fe_3O_4、SnO_2、MoS_2、$FeWO_4$、CdS、PbS、$Pb_3Bi_2S_6$等。在勘察加和千岛地区的研究证明，热水从火山喷发物中可以淋滤出大量金属。还有人认为勘察加现代火山是古火山长期发育的岩浆活动和成矿作用的结束阶段，其中有Au矿化，偶然有Sb、Hg矿化。现代火山活动地带也常常正是伴有温泉活动的地带，温泉的热水主要来源于大气水，岩浆活动作为热源加热并促使对流体系的形成。世界各地已有上百个地热系统有300m或更深的钻探资料，这些资料可以反映热水的深部产状及其运动状态。从这些材料推测，有些热液矿床可能就是过去地热系统的遗迹。White（1973）最早提出某些汞矿床和浅成低温金银矿床与热水系统有关，后来又加进了以贱金属为主的矿床。根据对加里福尼亚Steamboat Spring和新西兰Broadlands温泉的研究，知道Hg、Sb、As、Au等常在地热系统近地表沉淀，而Ag、部分Au和贱金属则在更高温度和更深部位沉淀。通过对加里福尼亚Sul-

phur Bank 和新西兰 Ngawha 地热系统的研究，认为俯冲带大陆边缘沉积物是金属的来源。Hg 在高温富 CO_2 蒸气相和液相共存的体系中搬运，在 100℃ 以下从含 HS^- 的溶液中沉淀。适合的渗透通道与有利的储矿空间是最终导致矿化富集的因素。浅成低温贵金属系统形成位置可能更靠近火山中心，热液活动可能是在深部岩浆房冷却期间某些阶段出现的。大量出现的孔隙充填脉及硅质泉华是热液系统在流动通道上和地表的排出物，它们的沉淀温度较低，金、银含量也较低，如在近地表有不透水层覆盖则可能形成高品位金矿化。

以贱金属为主的地热系统多是含盐度高的氯化物卤水。加里福尼亚索尔顿含金属热卤水是在钻井中 1500 多米深处的上新世三角洲相碎屑沉积物中发现的，水温达 320～370℃，沉积物中有年代为 15000 年的火山岩。卤水中 Cl 的浓度为 155000×10^{-6}。原苏联切利肯卤水见于穿过古新世后陆源沉积红层上部砂岩的钻孔中，在 600m 深处为含 Pb、Zn 的氯化物卤水，在 300m 深处为含有 H_2S 的热水。水的同位素组成表明其为沉积物中的同生水。卤水的活动受新构造活动控制。

3．各种水盆地沉积物中的金属聚积作用

现代大洋盆地洋底上的锰结核是一种极为特殊的沉积物，在除极地海洋以外的许多洋区均有发现。相对集中并作了大量调查研究的洋区是北太平洋。锰结核多在 4000～6000m 的深水层下散布于洋底软泥中。结核的形态大小各异，成分是铁锰氧化物，Ni、Cu 和 Co 常可达工业要求。此外还有 Pb、Zn、U 等 20 余种元素。锰结核的蕴藏量很大，一般超过相应金属在陆地上的蕴藏量和可用年限，而且每年还在以可观的速度继续增长。关于锰结核的成因还有很多争议，也很难肯定是否有对应的古老矿床。

层控矿床研究早期即引用黑海、波罗的海的地质现象来说明静海还原环境对金属硫化物沉积的意义。就目前所知，在属于静海相环境的峡湾或深海盆中形成的沉积物中都可以有金属硫化物出现，但较多的还仅限于铁硫化物。黑海表层 150m 以内为含 O_2 水层，以下到 2000m 都是含 H_2S 水层。黑海沉积物中广泛分布有 FeS/Fe_3O_4 和 FeS_2 之间的硫化物，黄铁矿中的 Mo 和 Cu 含量高于别的地区，表明海水中痕量的金属元素可能与铁硫化物发生了共沉淀。在 70 年代深海钻探工作中，研究了黑海沉积物剖面，发现沉积物中痕量金属元素的富集与有机碳和总硫量的增高一致，这些层位是一些有盐度较高的海水流入的层位。这些研究表明，黑海存在的缺氧水层对沉积金属元素是有利的，但金属元素富集需要有使海水能够得到更新、造成异常金属含量的适当条件。70 年代在密西西比平原中部广大地区发现含 Zn 达 370mg/L 和 Pb 达 92mg/L 的富金属元素油田卤水，这种卤水有 160～340g/L 的高含盐度，化学成分为钠-钙-氯型，温度为 100～240℃，与密西西比型铅锌矿石矿物包裹体研究获得的流体成分、性质非常一致。由此可以认为盆地沉积物成岩演化过程中可以形成这种含石油和金属元素的流体。墨西哥湾沿岸盆地中不同渗透率的沉积物快速堆积，封闭的水体在埋藏温度不断升高的情况下，出现大的压力梯度，形成含碳氢化物及含金属元素卤水从泥质原岩中排出并向盆地上方移动的有利条件。沉积物中有机碎屑和硅酸盐矿物碎属中的铅、锌可以成为有效的金属元素来源。

对阿拉伯半岛波斯湾南岸国家海岸地带的萨布哈进行研究后，发现干旱带障壁海岸潮上带盐坪沉积物中可以富集 Pb、Zn、Cu 等金属。来自大陆地下水中的金属元素和通过蒸发泵流作用上升的海水相遇时借助潮间带藻席分解产生的 H_2S 可形成金属硫化物。只要蒸发泵吸作用能够长期保持，这种金属元素聚积作用就可以继续进行下去。经过计算，在

100000～200000 年时间内可以形成一定规模的层状金属矿床。在地质历史时期中，在不同的地方都可能出现过这样的环境。

到目前为止，人们已发现和研究了包括沉积同生和后生、岩浆侵人和蒸发作用有关的各种成矿作用的现代成矿实例。现代成矿作用无疑具有从中新生代演化到目前阶段的性质，还继续保持着各种板块边界上的复杂多样的成矿作用。显生宙俯冲边缘上出现的斑岩铜矿、黑矿型矿床这些典型矿化类型都有现代的代表，这类年轻的活动边缘也常是 Hg、Sb、Au 等活泼元素聚积的地带。在增生板块边缘上与塞浦路斯型含铜黄铁矿相当的块状硫化物矿床的形成看来是现代成矿作用中一种普遍而重要的形式。

现代成矿作用研究是一项带有基础性质的研究，但它具有明显的应用研究意义。首先，地质历史时期中的很多重要矿床类型能找到现代成矿实例，有力地说明成矿作用不是过去地质时代异常环境中的特殊事件，而是可以规律性的再现的地壳正常演化的产物，演化中会有新的发展，甚至也不排除偶然性灾变事件的影响。其次，现代成矿作用很多能保存成矿环境和矿化形成时的原始面貌，便于人们能有条件地了解某些成矿过程。研究现代成矿作用可能获得更多成矿环境的数据，从而可以改善已有的和发展新的成矿理论。最后，现代成矿作用研究能够使人类认识和获取新的矿产资源。

第三章　板块运动与成矿作用

大地构造是多种地质作用，包括沉积作用、岩浆作用和变质作用的形成及分布的重要控制因素，因而也是成矿作用的基础条件。不同的大地构造环境控制了不同类型矿床的形成、发展和分布。就成矿作用的全过程来说，矿质的来源、迁移和聚集都在很大程度上受到构造地质因素的制约❶。在讨论成矿带或成矿区的时、空演化和分布问题时，大地构造环境及其时、空演化更是重要的决定因素。

在50年代，以垂直运动为基础的槽-台大地构造与成矿学说和成矿规律研究曾达到一个相当精深的程度。在不同的大地构造单元中，在不同的发展时期，发育有不同类型的矿床。这在矿床对比及找寻工作中曾起到一定的作用，至今也还有其重要的参考价值。但是，无可讳言，以垂直运动为基础的“固定论”大地构造学说不能解释诸如为何位于稳定区的岩石和矿床常与造山带中的相混淆，为何产于洋中脊附近的矿床可以汇聚到大陆边缘或碰撞带构造体系中来等问题。对有些岩类和矿床，如混杂岩、蛇绿岩及其有关的矿床，如汞-金和铬铁矿矿床，应用固定论的大地构造学说是难以解释的。

板块构造理论是在现代实验地质学的基础上，在广泛的地质学、地震学、海洋地质学、地球物理学和地球化学等学科的实际资料基础上创立并完善起来的全新的大地构造学说。它第一次运用地球动力学及水平运动的观点，也考虑了垂直运动的作用，全面地研究了现代地壳表层，包括大洋壳和大陆壳的构造及其相互关系，因而加深了我们对成岩、成矿作用的构造环境的了解。加上板块运动本身就是地幔物质不断耗散自身能量的一种表现形式，因而从更深的层次了解壳-幔分异和演化、热驱动、成岩和成矿作用的机制和控制因素具有重要意义。

内生矿床的形成离不开地壳内部的热动力条件，故也必然与板块运动引起的岩浆活动和构造应力环境有关。板块边界往往是深大断裂或基底断裂发育地带，它可直达上地幔，故有充足的热源和深部成矿物质（Cr、Ni、Co、$\sum$Pt、Au、Cu等金属元素）来源。

外生矿床虽在地表形成，主要受地球外部能量的控制。但是沉积盆地、沉积建造及其旋回性等等，则与其所属的板块构造的微环境和演化阶段密切相关。

介于内生矿床和外生矿床之间的多成因矿床，包括层控矿床、叠加改造型矿床和变质成因矿床，则既受地壳内部的热动力条件的影响，又受地球外部的能量控制，因而也明显地与板块构造的相互运动的性质和状况有关。

板块边缘（增生板块边缘和消亡板块边缘）、板块内部（大陆裂谷、弧后盆地、大洋盆地等）有不同类型的板块环境及特定的“构造-热事件”，导致不同类型的成岩作用和成矿特征（朱上庆等，1992）的出现。各大地构造环境如图3-1所示。

矿床地球化学研究的基本任务是，查明元素在地球各层圈中的分布、赋存状态，迁移活化的内在和外在条件，以及在成矿过程中的地球化学行为，指导矿床成因研究和找矿实

❶ 池三川，1987，板块构造与层控矿床。地质科技情报，第6卷，第1期，1～5页。

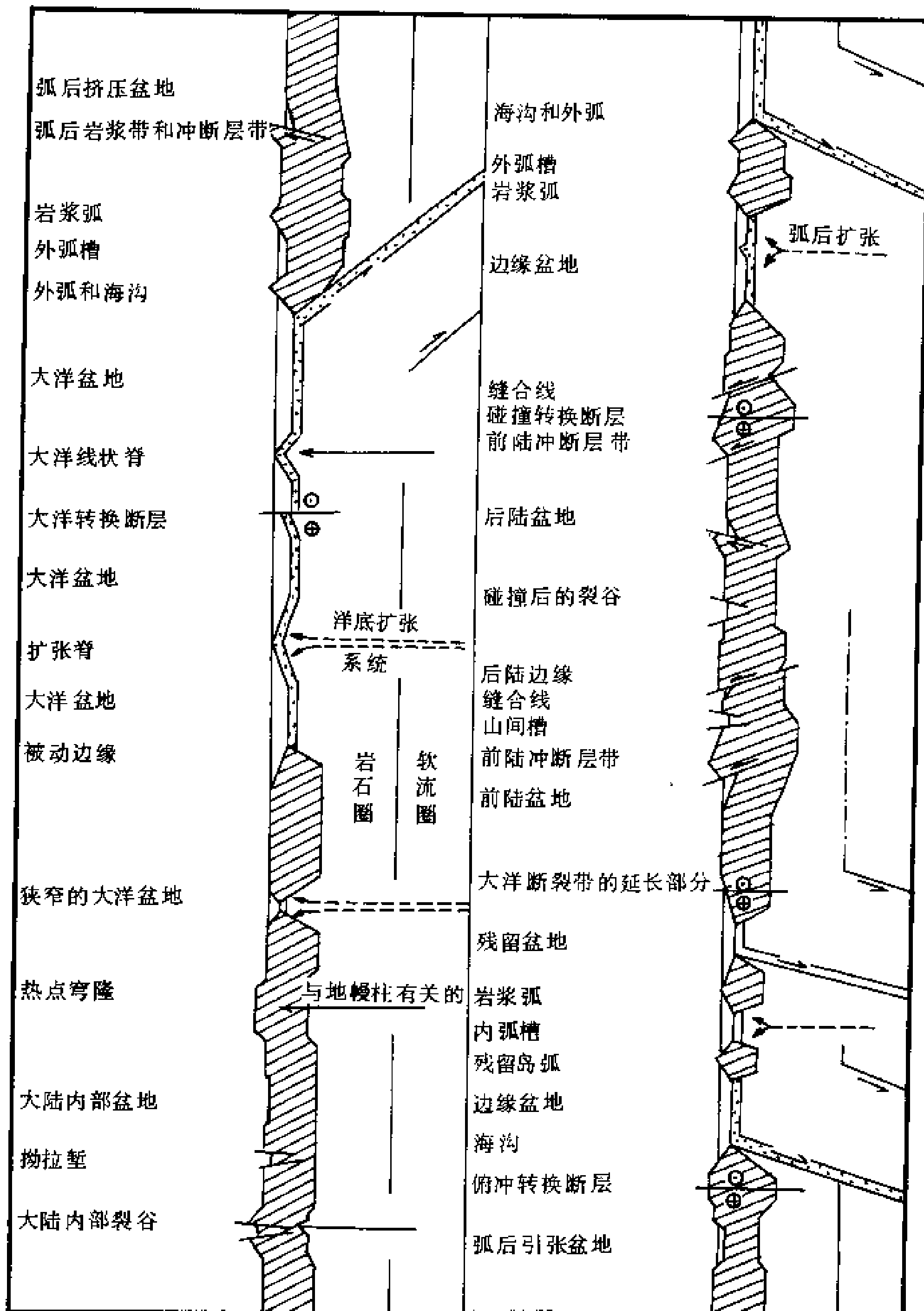


图 3-1　大地构造环境图解

（据米契尔，1986）

践（池三川，1988）。因此，广大矿床学家和地球化学家只有对板块构造进行全面深入分析和研究，才可以从宏观上了解成矿控制因素，才能比较彻底地认识成矿作用的全过程和矿床的时、空分布规律，才能比较有效地指导矿产预测和勘察。反过来，深入地了解成岩

和成矿的地球化学特征也可以帮助指导和了解板块运动的性质和演化历史。

第一节 作为成矿作用基础的板块构造理论

根据板块构造的旋回性发展理论，地壳构造是经过扩张-封闭和隆起-拗陷的连续过程形成的。现代（中—新生代）全球大地构造如图 3-2 所示。

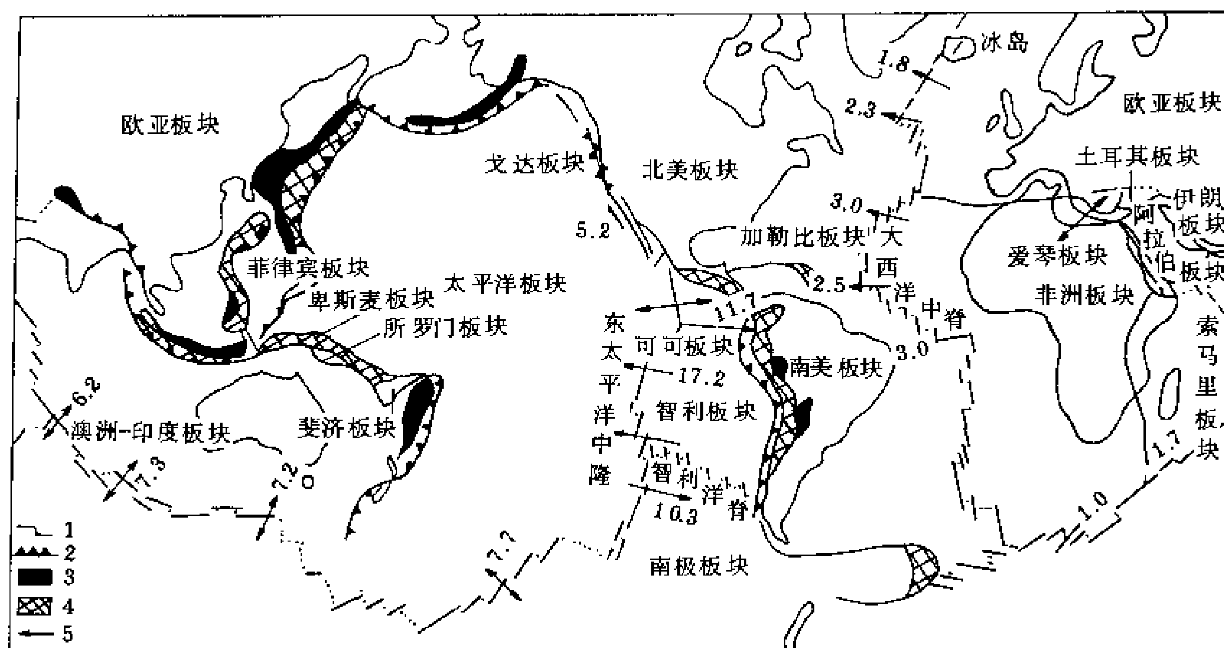


图 3-2 岩石圈板块的划分

（转引自朱上庆等，1988）

1—洋中脊-转换断层；2—俯冲带；3—深源地震区；4—中源地震区；5—扩张速率（cm/a）

鲍曼（1987）将板块构造的演化分为 8 个发展阶段，即地拱阶段、裂谷阶段、红海阶段、大西洋阶段、太平洋阶段、地中海阶段、喜马拉雅阶段和稳定克拉通阶段，并将它们归并为 4 个大阶段（如图 3-3 所示）。

（1）伴有隆起和裂谷发展的地拱阶段 这阶段从热地幔上涌导致陆壳活化开始，它的运动状态是偏重垂直方向的。这阶段形成超基性-碱性岩建造、暗色岩建造、金伯利岩建造，以及部分熔融的基性岩和酸性岩建造。在构造凹地则生成大量风化壳建造（镍、铁、铝及高岭土矿床）、维特瓦特斯兰德型金-铀矿床、科罗拉多型铀-钒矿床、含铜页岩型铜-钴矿床、铅-锌-银矿床以及磷、盐、石油、天然气、煤、非金属矿床等等。

（2）带有扩张作用的 A 构造阶段（地槽阶段） 此阶段形成洋壳，即洋中脊及大洋板块。在此阶段中，水平的离散运动是主要的运动形式。在此阶段中有大洋拉斑玄武岩建造、蛇绿岩套（包括侵入岩、喷出岩及上覆的硅质岩）及与其共生的塞浦路斯型块状硫化物矿床和“黑烟囱”铜-锌（铅）矿床形成的。

（3）带封闭作用的B构造阶段（造山带形成阶段） 通过俯冲消亡作用，大洋板块

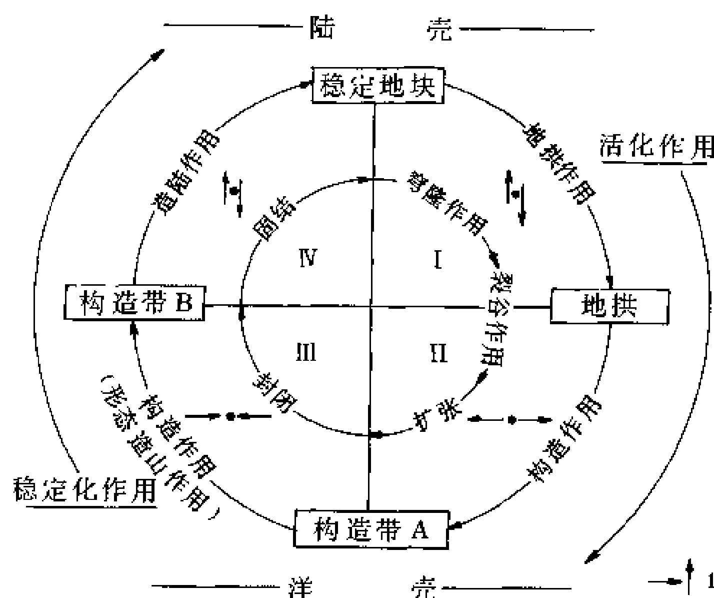


图 3-3 板块构造旋回的四个主要阶段

(据鲍曼，1987)

Ⅰ—地拱作用；Ⅱ—构造作用A（地槽发展）；Ⅲ—构造作用B（造山带发展）；Ⅳ—造陆作用。

箭头示占主导地位的板块运动方向（水平、垂直）

消亡而大陆板块增生。在此过程中水平运动和垂直运动占主导地位。在大陆板块和大洋板块的汇聚区，由于这两个板块的重力条件不同，大洋板块将向大陆板块下部俯冲，形成一个延伸到上地幔深处的消亡带（毕乌夫带）。由于强大的消亡作用，洋壳及地幔楔在大陆板块下面产生部分熔融而形成巨大规模的构造-岩浆带（太平洋西岸的“岛弧型”和太平洋东岸的“安第斯型”火山-侵入岩带）。这一全球性的构造-岩浆带是重要的金属矿床（铜、金、钼、铅锌、汞锑和钨、锡等）和非金属矿床（明矾石、高岭土、萤石和沸石等）成矿带。

随着洋壳的消亡及陆壳与陆壳的碰撞而发生封闭和褶皱过程，形成造山带。明显的构造缝和大地缝合线标志可以反映碰撞前的大陆边缘。在此过程中，水平运动和垂直运动占主导地位。

(4) 陆壳固结形成稳定地块阶段　这阶段以垂直的造陆运动为主。随着两个大陆板块的碰撞，板块的漂移运动结束。伴随着板内运动，出现了断块构造和跨距较大的隆起和凹陷（台背斜和台向斜）。在长期的隆起区出现了广泛的风化作用，在凹陷构造单元中则形成不厚的沉积盖层。与这两种构造单元有关的矿床有大量外生矿床（机械风化的和化学风化矿床，陆相、湖沼相及浅海相沉积矿床）。内生矿床只偶尔出现一些“次生热液”矿床。

如果这个阶段很快过渡到一个新的地拱阶段，那么一个新的构造旋回就开始了，这个旋回是一个更为复杂的构造-岩浆-成矿旋回，如我国东部的中—新生代活化区。

综上所述，鲍曼的4个板块构造旋回与成矿作用的关系充分表明了板块构造旋回与金属及非金属成矿作用之间的有机联系，如图3-4所示。它所表示的是在不受外界影响的板

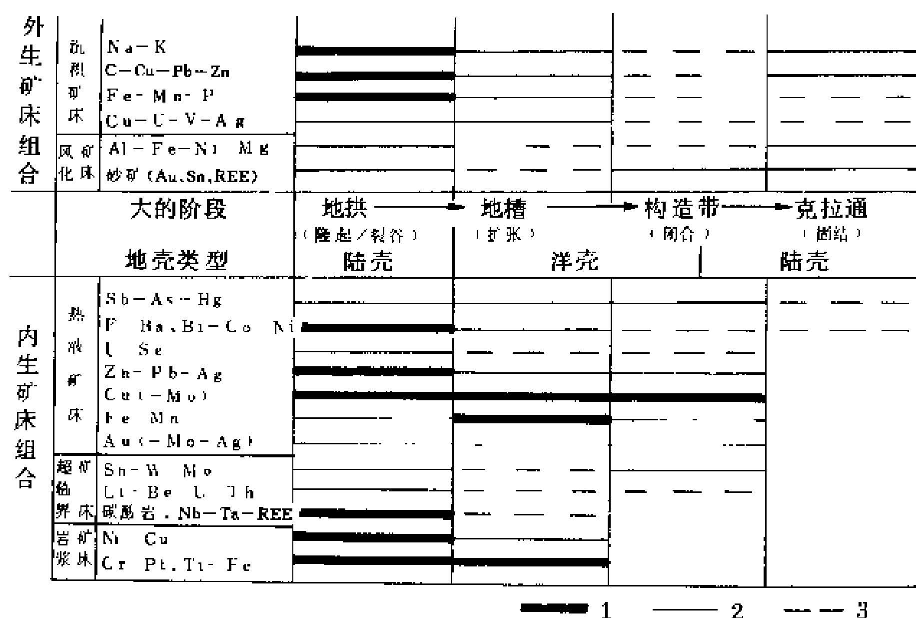


图 3-4 板块构造旋回 4 个主要阶段及与其有关的内生、外生矿床

（据鲍曼，1987）

1—成矿强度大；2—成矿强度中等；3—成矿强度小

块构造旋回中的“正常”的成矿作用。事实上，板块构造旋回中不受外界影响的条件几乎是不可能存在的，因而图中所反映的“正常”的成矿作用往往由于停滞、间歇和受到破坏而发生改变。尽管如此，它仍能大致地反映出各板块构造旋回中主要成矿作用的总貌。它可以帮助我们进行区域成矿分析，在不同构造旋回中指导找矿勘察工作。全球不同大地构造背景中的构造-岩浆-成矿模式图，曾分别由米契尔等（1986）、索金斯（1987）等人作过深入研究并发表。

鲍曼的 4 个板块构造旋回，可以构成一个板块构造-成矿作用螺旋形发展的旋回，如图 3-5 所示。这个旋回的发展过程是从Ⅰ→Ⅱ→Ⅲ→Ⅳ，亦即从克拉通→地拱→地槽→造山带。

（1）构造旋回各阶段中均有特定的内生及外生成矿作用和特定的金属和非金属矿床形成。矿化强度则如图中央极坐标所表示的那样。图中黑色部分代表内生矿床，带点的部分代表外生矿床；它们所占的面积大致代表了各自的矿化强度。

（2）在Ⅰ、Ⅱ及Ⅲ旋回中，与洋壳和地幔上涌有关的构造旋回中，内生金属矿床占有重要的地位。在Ⅰ、Ⅳ旋回中，与陆壳有关的构造旋回中则外生金属矿床占有较重要的地位。

（3）在构造旋回的演化过程中，内生金属矿床（黑色部分）和外生金属矿床（带点的部分）的矿化强度（以各自所占面积为代表）也呈螺旋式演化。

板块运动的演化，总体上可分为陆内裂谷、洋底扩张、俯冲造山及碰撞造山四个阶段。各阶段的构造-沉积-岩浆-成矿作用特征如图 3-6 和表 3-1 所示。

图 3-5　板块构造成矿旋回

（据鲍曼，1987）

Ⅰ—地拱作用；Ⅱ—构造作用 A（地槽发展）；Ⅲ—构造作用 B（造山带发展）；Ⅳ—造陆作用。

1—内生的成矿物质循环；2—外生的成矿物质循环

图中形成的矿床是以主要元素表示的，成矿强度以图表形式在极坐标上表示

表 3-1　板块构造的发展阶段与成矿作用简表（转引自朱上庆等，1992）

阶段	主要事件	沉积建造	岩浆活动	构造变动	变质作用	成矿作用	造山作用	现代实例
大陆裂谷阶段	地幔柱上涌，岩石圈穹起、变薄，陆内裂谷及陆间裂谷发育	类磨拉石沉积、红层-熔岩-蒸发岩（-浊积岩）建造	A·A-TH 系列岩浆的喷发与侵入，双峰式火山岩及碱性岩浆岩	正断层为主的地堑、地垒等断块构造、伸展构造	热液蚀变作用	与裂谷岩浆活动有关的镍、铬、钒、钛、铂、金刚石、钨、锡、铌等，层控金属矿床及煤、油、盐类矿床	断块造山	东非裂谷与红海
洋底扩张阶段	大洋裂谷、大洋盆地、大陆边缘、被动及转换断层的发育	深海沉积、大西洋型浊积岩、陆相沉积等	TH 系列岩浆的喷发与侵入，蛇绿岩套的形成	拉张的大洋裂谷，沿转换断层的剪切，大陆边缘的挤压和古断裂的重新活动	洋底变质作用	与蛇绿岩套有关的矿床，大陆边缘裂谷中的层控多金属矿床、大洋盆地深海铁锰结核等	沿洋中脊的洋底山脉，大陆边缘隆起的山系	大西洋
洋壳俯冲阶段	洋壳板块俯冲，洋内弧（陆缘弧）弧沟系发育，大洋盆地开始消亡	弧内系的各种沉积作用，各种类型浊积岩的广泛发育	与俯冲有关的岩浆活动，以 CA 系列岩浆为主的喷出和侵入	俯冲导致的强烈褶皱和断裂（以逆断层为主），混杂堆积的出现，蛇绿岩套的定位，弧后拉张成挤压	双或单变质带	与俯冲岩浆活动有关的及层控夕卡岩型的铁、铜、铅、锌、钨、锡、钼、金、锑、汞等金属矿床	俯冲造山	太平洋

续表

阶段	主要事件	沉积建造	岩浆活动	构造变动	变质作用	成矿作用	造山作用	现代实例
大陆碰撞阶段	大陆碰撞，大洋消失，缝合带形成，山脉形成，有时有残留洋盆	边缘盆地中的浊积岩、磨拉石沉积	地壳重熔和同熔产生的花岗岩形成并侵位，蛇绿岩套的构造侵位	强烈逆掩，大型推覆构造，多期变形，叠加褶皱	中压区域变质和混合岩化	与S型花岗岩有关的锡、钨矿床，边缘盆地中层控铅、锌、汞、锑、铜、铀、钒矿床，蛇绿岩中的铬、铂族矿床	碰撞造山	阿尔卑斯、喜马拉雅及东地中海、黑海、里海

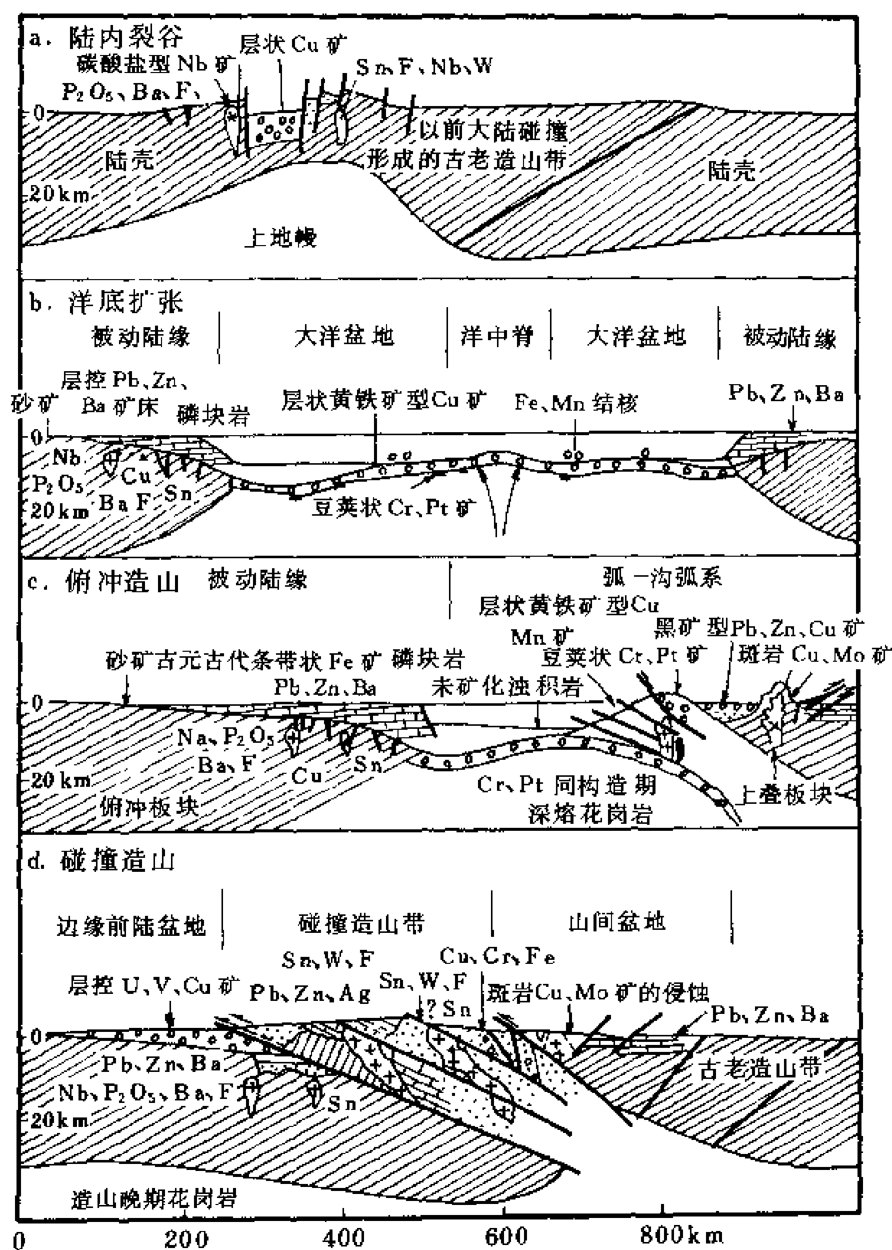


图3-6 板块运动的演化阶段及成矿区分布示意图

(据米契尔等，1986，略加修改)

第二节 裂谷与成矿作用

裂谷是因热地幔软流圈上涌导致陆壳伸展变薄而形成的一个强烈下陷区。因此，裂谷带的显著特点是有很厚的沉积物，一般可达10000m以上，并含有大量火山岩（拉斑玄武质及硅铝质火山岩）及侵入岩。

裂谷产出的部位一般可分为大陆裂谷和大洋裂谷两大类。前者与大陆热点、地拱及拗拉谷相伴生，并被认为是大陆板块发生裂解的原始机制。后者则形成于大洋板块中，最突出的特征是巨大的洋中脊系统。这里是大洋板块发生扩张运动的起始点（如图3-7所示）。

刘肇昌（1985）曾将裂谷的演化过程分为以下4个阶段（图3-8）。第一阶段为地裂前的地拱阶段。大陆内部地幔软流圈的上涌（热点），使陆壳形成大型宽广的穹窿状隆起，形成环形或放射形深断裂，同时导致一系列岩浆的侵入和喷出，形成玄武岩、碱性镁铁岩、碳酸岩及过碱和过铝质长英岩套。锶同位素初始值表明，大多数岩石源于地幔，但有些则源于陆壳深部。第Ⅱ阶段为陆内裂谷阶段，常形成地堑、地垒。其基底仍为陆壳，只不过比裂谷两侧的陆壳薄些，如东非裂谷、贝加尔裂谷以及我国的汾河地堑、渭河地堑、滇西兰坪-思茅裂谷和东南沿海的裂解带（中生代红层-火山岩区）。其中沉积有巨厚的陆源碎屑岩-蒸发岩建造及油页岩-褐煤建造，上部有时也有部分浅海相沉积物。在许多裂陷带中或多或少含有镁铁质、长英质双峰式或单峰式火山岩及与其有关的浅成岩和深成岩。有的大陆裂谷带中还产有碱性花岗岩（"A"型花岗岩）、金伯利岩或钾镁煌斑岩。第Ⅲ阶段则转变为陆间裂谷，其基准面已下降到海平面以下，其基底为洋壳。如现代的红海裂谷中的沉积物，下部为陆相碎屑岩建造，中部为海陆过渡相沉积建造，上部为浅海相乃至深海相沉积建造。单峰式拉斑玄武岩建造是这个阶段的火山作用的特点。但是，有时也有混合类型的双峰式火山岩，这主要取决于裂谷的发展速度及其演化方向（刘肇昌，1985）。第Ⅳ阶段则已发展到了裂谷作用的较晚期阶段，其热状况如图3-9所示。下部热地幔部分熔融，形成洋中脊（大洋裂谷）、大洋盆地和被动大陆边缘。例子是当今的大西洋。

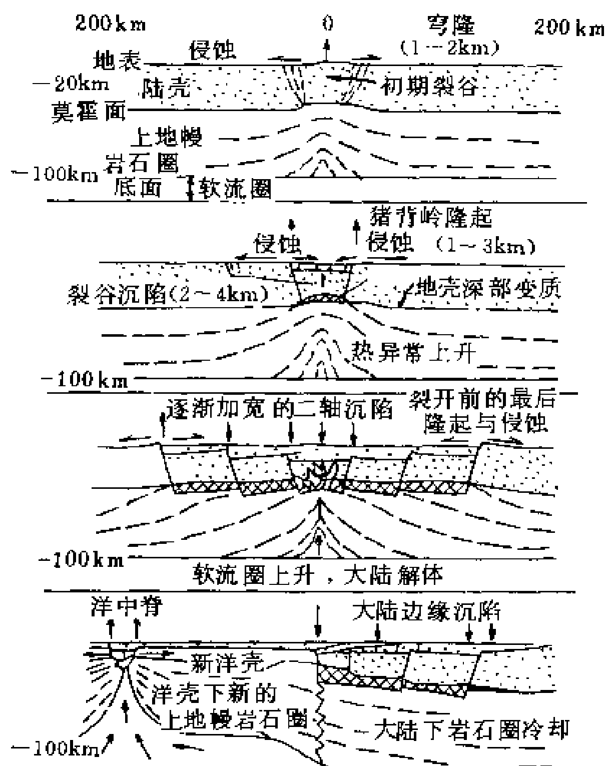


图3-7 热异常和热点上升引起大陆内部裂谷发育，接着大陆解体，洋底扩张

（据Falvey，1974）

图中断线表示大致的等温线

从第Ⅰ阶段到第Ⅳ阶段的发展，不一定为直线性的。在不少情况下，由于热地

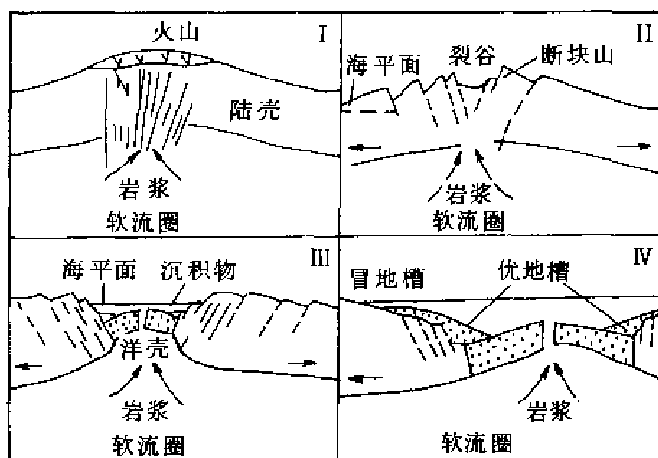


图 3-8 裂谷演化示意图

（据刘肇昌，1985，略加修改）

Ⅰ—裂前地拱阶段；Ⅱ—陆内裂谷阶段；Ⅲ—初始增生阶段，形成陆间裂谷；Ⅳ—海底扩张阶段，形成大洋裂谷、大洋盆地与被动陆缘

幔柱的衰退或板块漂移而使裂谷离开了地幔热点，因而导致裂谷作用的部分或全部夭折或终止。

除以上四类裂谷外，还有少数裂谷发生在火山岛弧（或大陆火山带）的弧前或弧后拉张区。如日本北部产有黑矿的绿色凝灰岩带就位于主火山岩活动后期的中新世弧间裂谷带中。

1. 大陆热点、拗拉谷及大陆裂谷中的成矿作用

大陆裂谷主要产生在非造山区的大陆内部，从穹窿状隆起开始，中心为大陆热点。放射状断裂往往组成三联系统。拗拉谷则是三联裂谷系统中的一支深入克拉通内的海槽或地堑。大陆裂谷既可以发生于地槽早期的生长阶段，也可以发生在后地槽阶段（图 3-10）。

与大陆热点、拗拉谷及大陆裂谷有关的矿床有：

（1）碱性岩及碳酸岩中的磷、铌、稀土（铜）等矿床，属岩浆-交代成因矿床，如南非帕拉波拉碳酸岩、原苏联科拉半岛碱性岩；

（2）过铝及过碱花岗岩中的锡、铌、铀矿床，属岩浆-交代成因矿床，如尼日利亚；

（3）金伯利岩中的金刚石矿床，如南非（图 3-11）及我国胶东—辽东的金刚石矿床；

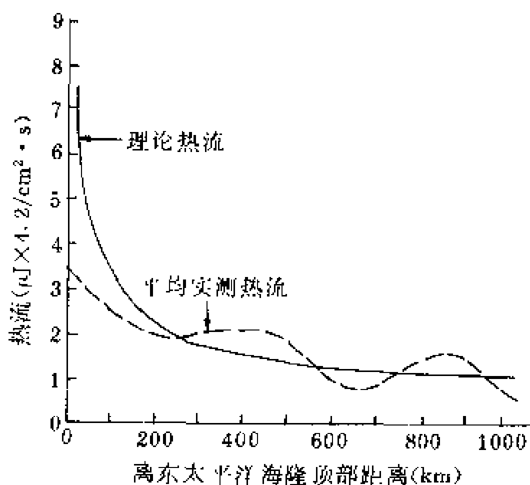


图 3-9 太平洋的理论热流及平均实测热流与距离的关系

（据 McKenzie，1967）

注：大西洋和印度洋的情况与此类似

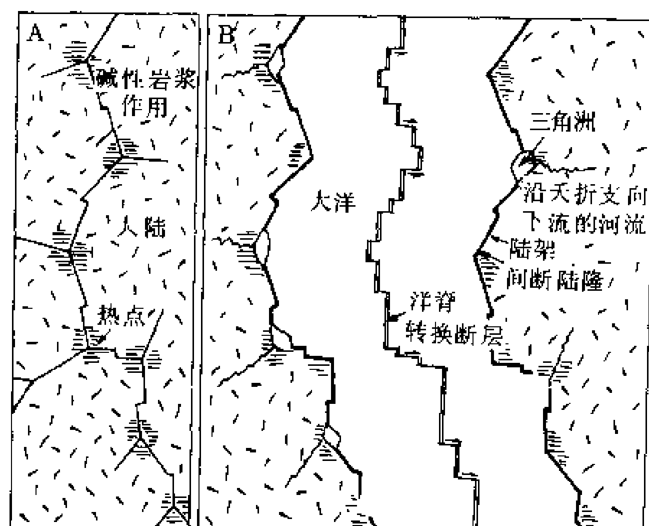


图 3-10 与热点有关的裂谷支联接处大陆解体（A），导致洋底扩张并形成转换断层带（B）
（据 Dewey 等，1973）

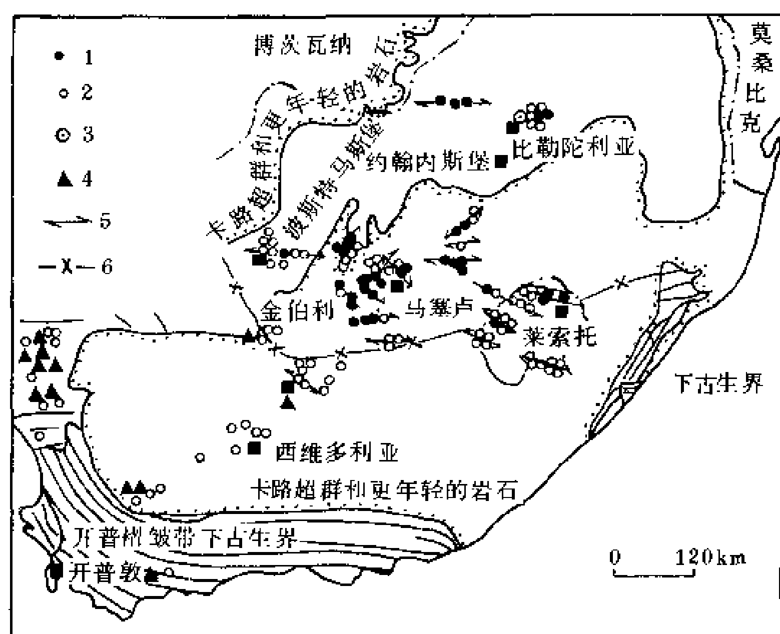


图 3-11 南非金伯利岩的构造环境
（据 Dawson，1970）
1—含金刚石的金伯利岩；2—无金刚石的金伯利岩；3—碳酸岩；4—霞石岩、黄长岩和沸煌岩；5—金伯利岩墙走向；6—德兰士瓦克拉通和南方的奥兰治河带之间的界线
注：波浪线表示纳米比亚和 Bushmanland 基底中的走向

（4）层状超镁铁质—镁铁质岩中的铜、镍、铬、铂族、石棉矿床，如南非布什维尔德、津巴布韦大岩墙，美国斯蒂瓦特及加拿大肖德贝里；

（5）斜长岩中的钛磁铁矿矿床，如北美拉布拉多及格仑维尔省和西南非洲库乃乃等；

（6）碎屑岩-白云岩建造或沥青质页岩建造中的层状铜矿床，如中非铜带、中欧含铜页岩及我国东川铜矿；

（7）陆相红层中的铜-铀矿床，如川西—滇中的砂岩铜矿；

（8）陆相红层中的铅-锌-锶（天青石）矿床，世界上唯一的典型、超大型矿床为我国滇西金顶矿床。

2．被动大陆边缘及大洋裂谷中的成矿作用

与被动大陆边缘及大洋裂谷有关的矿床有：

（1）沥青质页岩-碳酸盐建造中的层控铅-锌-银矿床，如加拿大沙利文、澳大利亚芒特艾萨和麦克阿瑟，以及我国秦岭的西成-凤太-山柞成矿带、内蒙古狼山地区甲生盘-东升庙成矿带、北京银冶岭、河北高板河等；

（2）碳酸盐岩建造中的层控铅-锌矿床，如美国密西西比河谷型矿床（MVT）；

（3）沥青质页岩-石英岩建造中的铜矿床，如中条山胡-篦铜矿、内蒙古霍各乞铜矿等；

（4）白云岩建造中的铁-稀土矿床，如我国白云鄂博超大型轻稀土矿床；

（5）白云岩建造中的滑石-菱铁矿矿床，如我国大石桥矿床；

（6）碳酸盐岩建造中的钾盐矿床，如中欧蔡希斯坦盆地、西乌拉尔上卡姆矿床等；

（7）黑色页岩-燧石岩建造中的磷块岩矿床，如大陆边缘与上翻洋流有关的磷块岩矿床和我国川、滇、黔、湘、鄂磷矿床；

（8）碎屑岩建造中的铀-金矿床，如南非维特瓦特斯兰德矿床，米契尔等（1986）将其列入不确定的大陆内背景中；

（9）洋脊玄武岩中的块状硫化物铜-锌矿床，现代此类矿床以东太平洋高地为代表，古代矿床以塞浦路斯矿床为代表（图 3-12）；

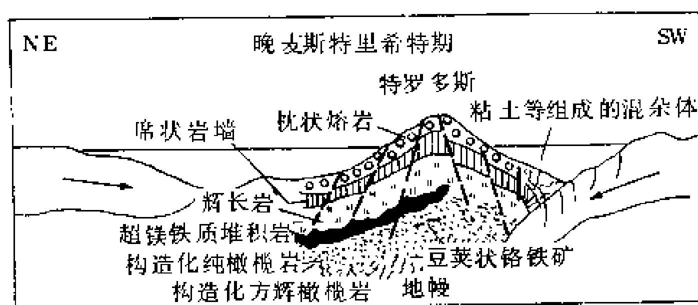


图 3-12　特罗多斯蛇绿岩示意剖面

（据 Searle 等，1980）

注：用以解释它上升到目前位置的情况

（10）地幔橄榄岩中豆荚状铬矿床，如塞浦路斯、古巴、菲律宾等；

（11）阿尔卑斯型蛇绿岩中豆荚状铬矿床，如希腊、安曼；

（12）浅海相碎屑岩建造中的赤铁矿-鲕绿泥石-菱铁矿矿床，如西欧的米乃特矿床、北美的克林顿矿床和我国的宣龙及宁乡铁矿床等；

(13) 燧石岩-石英岩建造中的条带状铁矿床 (BIF), 如北美上湖铁矿床等;

(14) 流纹质火山岩中块状硫化物铅-锌矿床, 如日本的黑矿 (似属岛弧间裂谷矿床)。

据王开华 (1989) 资料, 裂谷成矿系列有以下 5 个: ①硅铝层源型裂谷成矿系列, 呈花岗岩基产出, 锶同位素初始比值大于 0.710, 与之有关的矿产有钨、锡、钼、稀土等, 如我国华南地区; ②硅镁层源型裂谷成矿系列, 呈闪长岩或闪长玢岩岩体产出, 锶同位素初始比值为 0.705~0.710, 主要形成斑岩 (玢岩) 铜-钼矿床; ③陆下幔源型裂谷成矿系列, 呈镁铁质—超镁铁质岩产出, 锶同位素初始比值小于 0.705, 主要形成铬、镍、铜、钒、铂族、金和金刚石等矿床; ④洋下幔源型裂谷成矿系列, 以基性岩为主, 含少量超基性岩, 锶同位素初始比值小于 0.705, 有铜、镍、铬、金等矿床; ⑤壳/幔混源型裂谷成矿系列, 其岩浆岩及矿产组合变化较大。

第三节 沟-弧-盆系与成矿作用

沟-弧-盆系是大洋板块与大陆板块汇聚而产生的海沟、火山弧 (或称岩浆弧) 和弧后盆地 (或弧后裂谷) 系统的总称。

由于大洋板块的扩张, 或由于大洋板块和大陆板块的相对的挤压作用, 大洋板块与大陆板块之间发生汇聚作用。由于这两种板块的重力条件和运动方式不同, 一般情况下大洋板块质量较重, 因而它向大陆板块下部俯冲。这一俯冲带向大陆壳下部延伸直达上地幔, 是地壳中一个重要的地球物理破裂带和不连续带, 是一个重要的深震源地震带 (毕乌夫带), 也是一个重要的磁力、重力、热力条件和地球化学条件的不连续带。由于这一不连续带的特殊的热动力条件和地球化学场, 沿俯冲带由浅至深发生了一系列的区域变质作用、岩浆作用 ("I" 型或 "S" 型的, 深成的、中浅成的或喷出的) 以及类型众多而又各具特色的 "火山" 成矿作用, 形成一条十分注目的构造-岩浆-成矿带。长达数万公里的环太平洋成矿带是中—新生代太平洋板块与周边的大陆板块汇聚作用的产物, 是世界上最重要的铜、金、钼、钨、锡等亲铜及亲石金属元素矿床的产地, 也是铬、铂族等亲铁金属元素矿床的产区 (如图 3-13 及图 3-14 所示)。

发育完全的汇聚带包括海沟、外弧、主岩浆弧、弧后逆冲带及弧后扩张盆地或盆岭系 (弧后裂谷带)。

在汇聚板块边缘最基本的地质作用是大洋板块 (包括地幔岩、洋壳及深海沉积物) 在大陆板块下的消亡作用。由于大洋板块的俯冲态势, 包括俯冲的时间、角度和速度的变化, 造成消亡作用的深度和强度的变化, 也造成矿化类型和金属组合的变化 (详见图 3-16 所示)。

在陡至中等倾斜的毕乌夫带上的主岩浆弧中形成特征的铜-铁-钼-金 (±银) 矿带。这些矿床在时间和空间上, 受浅层 "I" 型花岗岩的控制。沿科迪勒拉弧, 由于相对汇聚的向量的增加使消亡角降低, 因而在内弧形成银-铅-锌 (±铜) 矿化。

在深的穿透性的消亡带上, 可以产生与钨-锡矿化有关的 "S" 型岩浆岩。有人认为我国华南 "S" 型花岗岩和钨-锡矿床属此成因。

在美国西部, 在 30Ma 左右, 消亡作用急剧减缓并向西后退, 产生了闻名于世的盆-岭构造体系, 代表了弧后伸展构造体制, 发育了一系列高硅富钾流纹岩, 与之共生的有著

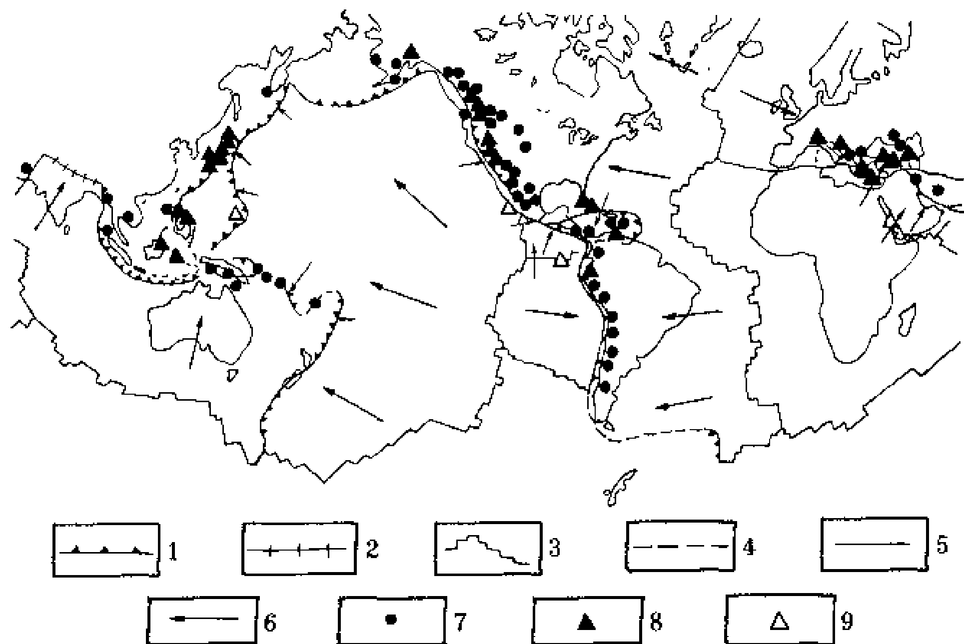


图 3-13　中—新生代斑岩铜矿床及块状硫化物矿床的分布

（据 Uyeda 等 1980 年资料改编）

1—俯冲带；2—碰撞带；3—洋中脊；4—不确定的板块边界；5—海岭轴线；6—板块运动方向；7—后中生代斑岩铜矿床；8—后中生代块状硫化物矿床；9—现代海底热水涌泉

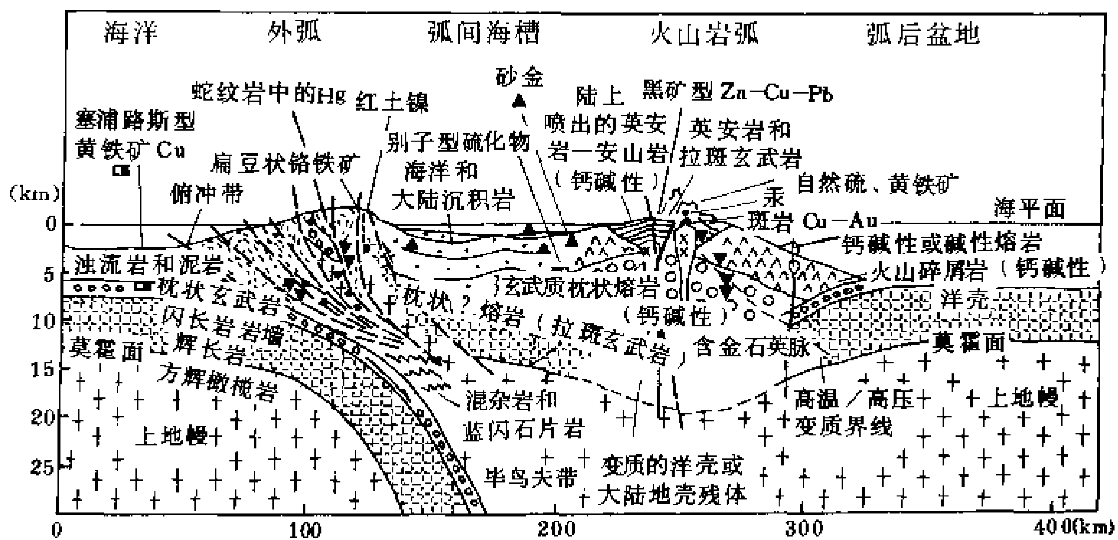


图 3-14　岛弧和发育良好外弧上的矿化作用示意图

（据 Mitchell 等，1973）

名的克莱梅克斯斑岩钼矿床和卡林型金矿床。

在相对较陡的毕乌夫带上，在岛弧系统的主火山作用后期，可以产生弧间裂谷或破火山口型由海底火山喷发形成的块状硫化物铅-锌-铜矿床，如日本的黑矿型矿床。

1．海沟及外弧中的成矿作用

产于海沟及外弧环境中的矿床计有：

（1）与蛇绿岩、混杂岩有关的汞-金矿床，如美国西海岸新马尔登汞矿床及新发现的超大型麦克劳伦金矿床；

（2）蛇绿岩中层状硫化物铜-铁矿床及豆荚状铬铁矿矿床，如菲律宾及斐济；

（3）复理石建造中的金矿床；

（4）河流、三角洲金-铀及钛-锆-独居石砂矿床。

2．岩浆弧中的成矿作用

产于岩浆弧环境中的矿床计有：

（1）与“I”型石英闪长岩有关的斑岩型铜、金矿床及角砾岩筒型矿床，南、北美洲安第斯-科迪勒拉带及西太平洋斑岩铜矿床；

（2）安山质破火山口型碲-金-银矿床；

（3）石英闪长岩、闪长岩中的含金石英脉型矿床，如台湾金瓜石矿床；

（4）硅质火山岩中的磁铁矿-赤铁矿-磷灰石矿床，如智利拉科矿床；

（5）基性火山岩中的层状钨-汞-锑矿床，如东阿尔卑斯早古生代矿床；

（6）流纹质火山碎屑岩中的块状硫化物铅-锌-铜矿床，如日本花山矿床；

（7）过铝“S”型花岗岩中的锡-钨矿床，如日本火山岩内带和东南亚锡矿带（图3-15）。

3．弧后岩浆带、弧后盆地及逆冲断层带中的成矿作用

产于弧后逆冲带中的矿床计有：

（1）过铝“S”型花岗岩中的锡-钨矿床，如东南亚西锡矿带（详见图3-15）；

（2）过铝“S”型流纹质破火山口型锡矿床，如南美玻利维亚锡矿床及美国西部与富氟流纹岩有关的萤石-铍矿床；

（3）与石英花岗斑岩有关的斑岩型铜-钼矿床及夕卡岩型铅-锌矿床，如美国宾汉-廷第克矿田及克莱梅克斯斑岩钼矿床。

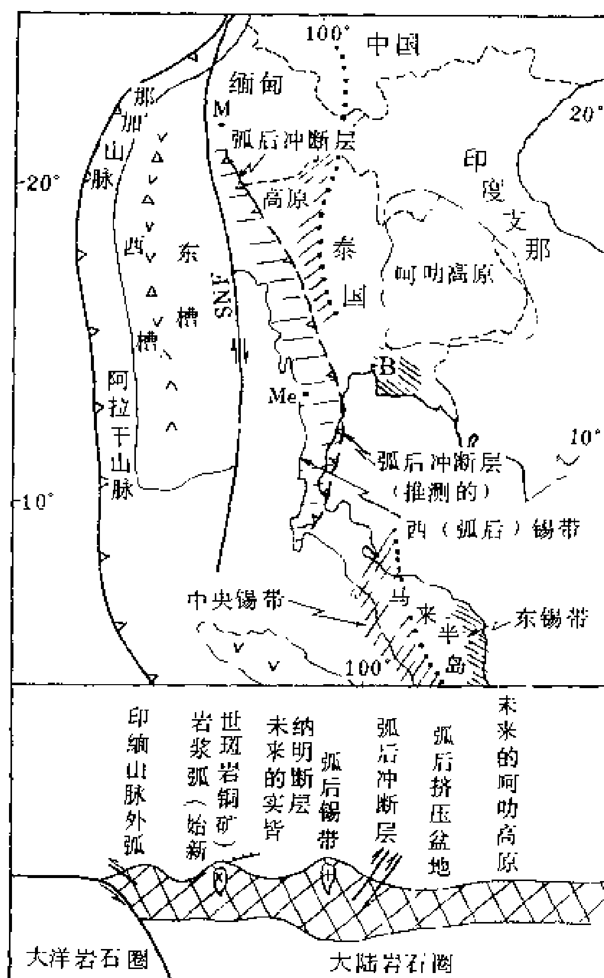


图3-15　东南亚西锡带的地理简图和剖面图

（转引自米契尔等，1986）

△—第四系；V—白垩系—第三系；Λ—推测的断层；B—曼谷；M—曼德勒；Me—丹老（墨吉）；SNF—实皆-纳明断层。粗黑点线示晚三叠世缝合线

产于弧后盆地及盆岭环境中的矿床计有：

(1) 双峰式火山岩中的低温银-金矿床，如美国卡林型金矿床；

(2) 弧后蛇绿岩中的豆荚状铬铁矿矿床；

(3) 枕状玄武岩中的块状硫化物铜-锌矿床；

(4) 碎屑岩建造中的钾盐矿床，如泰国阿叻高原钾矿床；

(5) 碳酸盐建造中的层控铅-锌矿床，如阿尔卑斯铅-锌矿带；

(6) 弧后挤压盆地（哥伦比亚和不列颠哥伦比亚）和外弧槽（加利福尼亚大溪谷）中的超大型砂金矿床。

索金斯（1987）还列出了一系列与前中生代火山弧有关的金属矿床，计有：

(1) 古生代及古老的斑岩型矿床，原苏联古生代造山带中的斑岩铜矿床（图 3-16），澳大利亚塔斯马尼亚造山带中的斑岩铜-钼矿床，北美阿帕拉契亚造山带中的斑岩铜矿床。（在加拿大、非洲及我国中条山，还有元古宙的斑岩型铜矿床）；

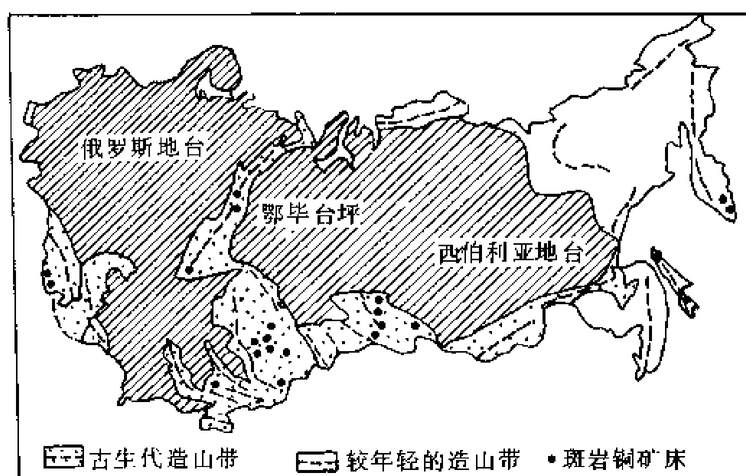


图 3-16 原苏联显生宙造山带及斑岩铜矿床

（据 Laznicka，1976）

(2) 北欧加里东褶皱带中的块状硫化物矿床；

(3) 日本西部三波川变质地体中、晚古生代复理石、玄武岩中的别子型矿床；

(4) 绿岩带中的块状硫化物矿床，如加拿大阿比蒂比绿岩带中的诺兰达矿床和安大略省基德克里克块状硫化物矿床等，它们的成矿年龄约为 2700Ma；

(5) 绿岩带中的脉状及层状金矿床，如美国西部与元古宙 BIF 及火山沉积岩共生的霍姆斯塔克型金矿床，以及我国华北和东北的金矿床。

Hutchinson（1980）将块状硫化物矿床分为火山-喷流成因类和喷流-沉积成因类，并列出这两大类矿床产出的大地构造背景和金属组合特征（见表 3-2 及图 3-17）。

(1) 火山-喷流成因类 包括：①产在消亡板块边缘上的俯冲、岛弧环境中的锌-铜、银-金型矿床，如诺兰达、基德克里克等；②产在弧后或岛弧期后扩张、消亡板块边缘上的裂谷环境中的锌-铅-铜、银-金型矿床，如西班牙、葡萄牙边境的伊比利亚矿带；③弧前海 槽或海沟中的黄铁矿型铜-锌-金矿床，如日本别子型矿床；④产在大洋裂谷带中的含铜

表 3-2　块状硫化物矿床分类简表

大地构造背景		类　　型		实　　例
一般条件	板块构造环境			
大规模沉降、挤压	在消亡板块边缘上的俯冲带、岛弧	火山-喷流成因类	1. 原始型：锌-铜、银-金	诺兰达、基德克里克、杰罗姆、弗林弗隆、克兰多、西沙斯塔
沉降、区域性挤压、局部张裂	弧后或岛弧期后扩张、消亡板块边缘上的地壳裂谷作用	火山-喷流成因类	2. 多金属型：锌-铅-铜-银-金	普雷斯科特、肖德贝里盆地、芒特艾萨、新不伦瑞克、东沙斯塔、伊比利亚小坂
小规模沉降、张裂	在增生板块边缘上的大洋裂谷作用	火山-喷流成因类	3. 含铜黄铁矿型：铜、金	纽芬兰、塞浦路斯、土耳其、阿曼
大规模沉降、挤压	弧前海槽或海沟	火山-喷流成因类	4. 铜-锌-黄铁矿型：铜-锌、金	西南非洲马切利斯-奥奇哈斯、田纳西州达构汤、日本别子、不列颠哥伦比亚省“金川”、凯斯拉格
大规模沉降、张裂，裂谷作用	大陆裂谷上的分离、堑沟或海沟	喷流-沉积成因类	5. 碎屑岩型：铅-锌（-银）	沙利文、布罗肯希尔、麦克阿瑟河、安维尔、麦根、腊梅尔斯伯格、霍华兹山口
小规模沉降、张裂	陆架、局部断层控制的盆地	喷流-沉积成因类	6. 碳酸盐岩型：锌-铅（-银）	巴尔马特、爱尔兰纳凡、“银矿山”、蒂纳

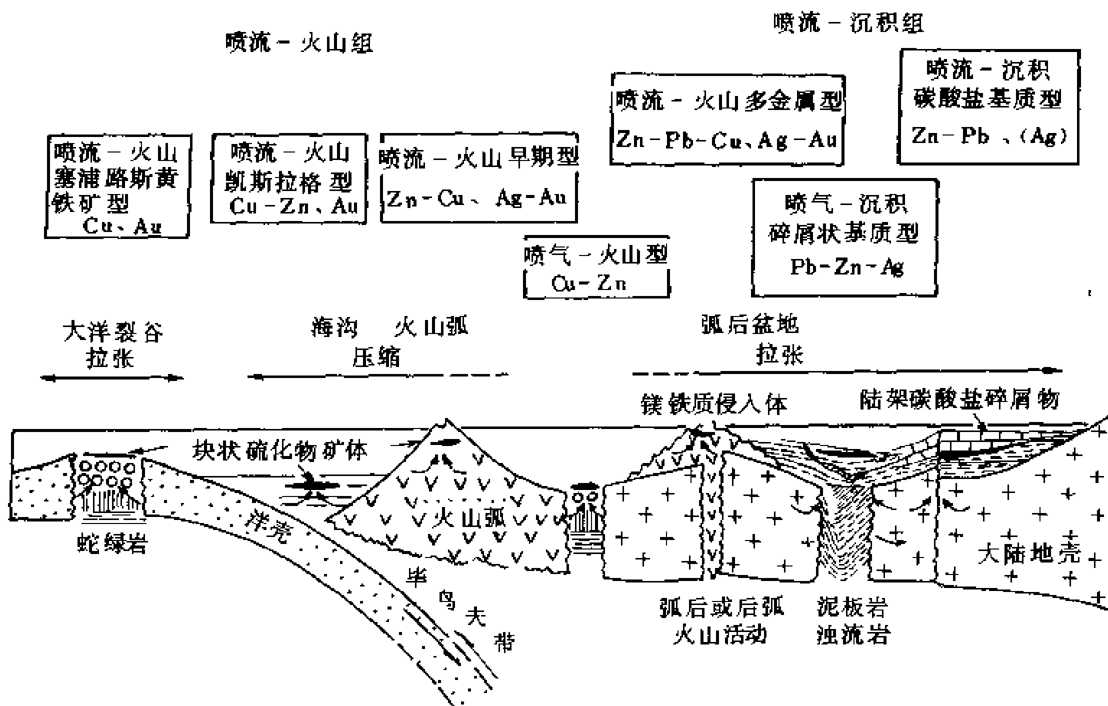


图 3-17　不同贱金属块状硫化物沉积环境与板块构造的关系
（据 Hutchinson 1980 年资料略加修改）

黄铁矿型铜-金矿床，如塞浦路斯和土耳其等地。

(2) 喷流-沉积成因类　包括：①大陆裂谷或海沟环境中的碎屑岩型铅-锌（银）矿床，如加拿大沙利文，澳大利亚布罗肯希尔、麦克阿瑟河，德国麦根、腊梅尔斯伯格等；②陆架内局部断层控制的盆地中的碳酸盐岩型锌-铅（银）矿床，如爱尔兰钠凡银矿山、蒂纳块状硫化物矿床。除了表 3-2 中的Ⅰ-4 类矿床是产在比较远离消亡板块边缘的大洋中脊裂谷环境的塞浦路斯型矿床外，其他各类型块状硫化物矿床主要产在岩浆弧及其附近的环境中。即使如此，塞浦路斯型矿床也可随着大洋板块的扩散被迁移到弧前海沟环境，形成异源矿床而参加到消亡板块边缘环境中去。

故此，在沟-弧-盆环境中，起主导作用的是大洋板块的消亡作用。在鲍曼（1987）提出的横贯日本的沟-弧-盆区域性金属分带模式（图 3-18）中，靠近海沟为铁、锰、铬矿带，海沟斜坡及中间凹槽为铜矿带，在火山前锋为铜-金矿带，在弧后盆地（日本海）中为铁、锰、铜-汞及铅-锌矿带，在大陆边缘则为锑-银及锡-钨矿带。这一矿床分带性，与大洋板块俯冲的深度以及由俯冲而引起的不同壳层的熔融（或部分熔融）而产生的岩浆成分（“I”型或“S”型）有关，也与特定的岩浆-金属成矿专属性有关的矿化作用有关。

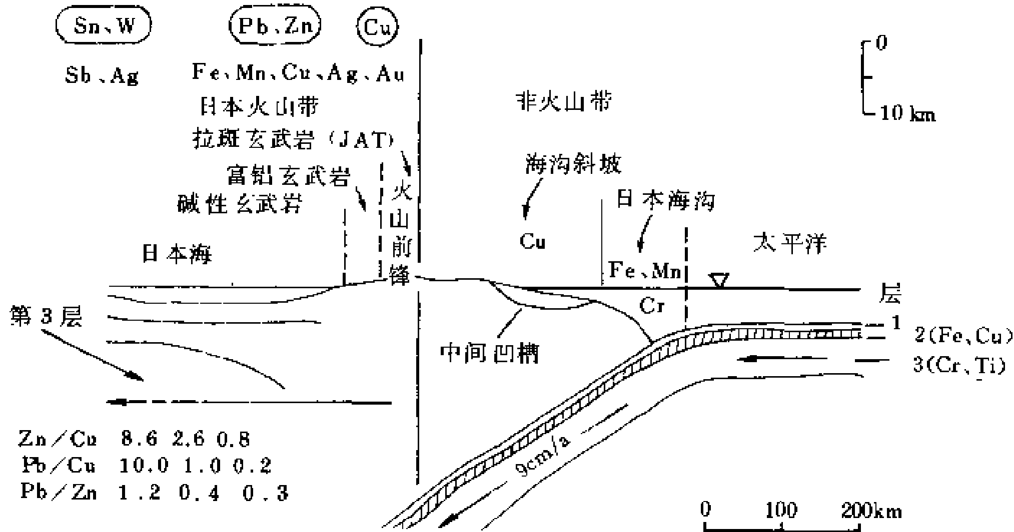


图 3-18　日本岛弧东北部（岛弧构造环境）成矿特征示意剖面图

（据鲍曼，1987）

1—海相沉积；2—拉斑玄武岩和粗玄岩（ORT 为洋脊拉斑玄武岩）；3—基性岩（蛇绿岩建造）及拉斑玄武岩（JAT 为岛弧拉斑玄武岩）、铝质玄武岩带

左上方的 Sb、Ag 可以用 Sb、Hg 代替，Fe、Mn、Cu、Hg 可以用 Fe、Mn、Cu、Ag 代替

Sillitoe（1980）总结的不同俯冲势态及不同大地构造单元的岩浆成矿分带如图 3-19 所示。

俯冲带上的钙碱性火山岩有以下三个亚系列：①岛弧拉斑玄武岩；②钙碱性安山岩；③橄榄安粗岩。这三个亚系列是逐渐过渡的，并且在给定的 SiO_2（60%或 57.5%）含量基础上，K_2O 是逐渐增高的。在岛弧拉斑玄武岩中，K_2O 很少大于 1.5%，并且随 SiO_2 的增加而缓慢地升高，而橄榄粗安岩的 K_2O 则增加很快。REE 配分曲线模式由平缓型向

富集 LREE 型变化，表明它们是同源分异系列。

玄武岩和安山岩是火山前缘的特征岩石组合，相伴产出的橄榄安粗岩和流纹岩含量一般较少。

陆缘或岛弧花岗岩比安山岩含 SiO_2 高，因而粘稠度较大，常呈岩基产出。从岩石化学和含矿性来说，基本上可分两类：①同造山期“I”花岗岩，以黑云母花岗闪长岩和斜长花岗岩为主，常含基性岩包体，产于岛弧区或陆缘区，常与安山岩、英安岩等火山岩共生，矿化类型以铁、铜（钼、金）为主；②后造山期“S”型花岗岩，以二云母花岗岩及钾长花岗岩为主，含 SiO_2、K_2O 较高，含 CaO、Na_2O 较低，常含变质岩包体，属硅铝层重熔产物，一般产在硅铝层增厚的地带和大陆内侧。矿化类型以钨、锡为主。

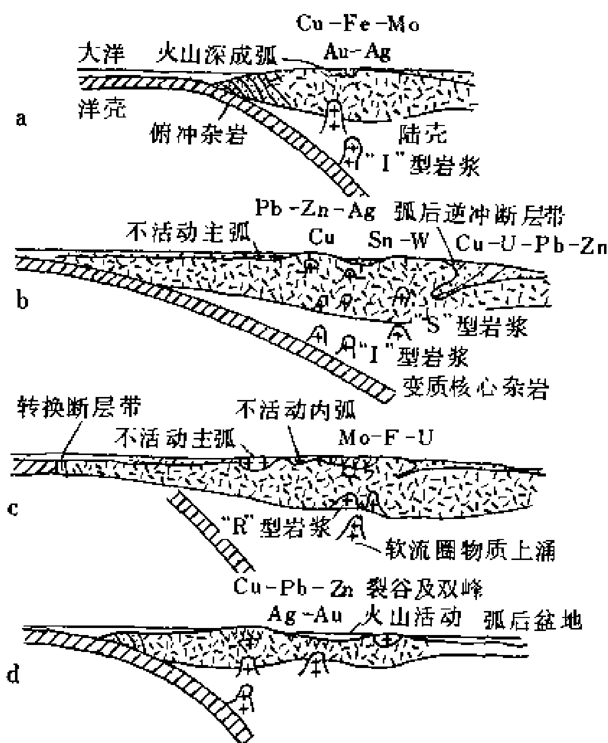


图 3-19　板块俯冲特征和弧系成矿关系示意图

（据 Sillitoe，1980）

a—中到陡倾斜俯冲，主弧里形成铜-铁-钼-金-银矿床；b—缓倾斜俯冲，内弧里形成铅-锌-银-铜矿床和锡-钨-铀矿床（压应力体制）；c—俯冲发展为转换边界，使得断离而自由下沉的板片迅速变陡，形成亲岩元素矿床（张应力体制）；d—陡倾斜俯冲和弧内裂谷作用开始，在海底环境形成黑矿型矿床（张应力体制）

岛弧区的玄武岩、安山岩以及花岗岩类的 K_2O 以及 Rb、Sr 含量与俯冲深度（H_s）和地壳厚度（T_c）呈线性关系。若以 w_{SiO_2} 等于 60% 为条件，那么 w_{K_2O}（w 示质量分数）与 H_s 和 T_c 的关系式将是：

$$H_s\ (\mathrm{km}) = 8930 \times w_{K_2O} - 14.3$$

$$T_c\ (\mathrm{km}) = 1820 \times w_{K_2O} + 0.45$$

但是，事实上当 w_{SiO_2} 为 60%、w_{K_2O} 为 1.5% 时，不同岛弧的俯冲深度仍有差别，如中美洲为 110km，千岛—堪察加为 140km，日本本州—北海道为 160km。若以 w_{K_2O} 为 1.5% 代入上列方程式，得到俯冲深度为 120km。由此可见，利用上述公式计算的俯冲深度误差可达 30% 左右。在考虑这种误差的前提下，现代岛弧拉斑玄武岩亚系列形成时的地壳厚度小于等于 20km，俯冲深度小于等于 150km；钙碱性安山岩亚系列形成时的地壳厚度为 20～30km，俯冲深度为 100～200km；橄榄安粗岩亚系列产生在地壳厚度大于等于 25km、俯冲深度大于等于 200km 的条件下。在墨西哥北部，白垩纪及第三纪时，由于太平洋板块的倾角和运移方向的改变而产生的岩浆作用，先是向东扩展，而后向西撤退。有人认为，前寒武纪绿岩带的生成环境与智利南部垂直消亡带的横剖面类似（索金斯，1987）。

近年来，根据地球物理资料，发现大陆板块内部在挤压缩短过程中发生较大规模的基底滑移或板内俯冲（A 型俯冲）。这对板内成岩、成矿有着十分重要的意义。美国东部阿帕拉契亚兰岭变质岩地体向东滑移了 260km，超覆到大西洋岸新沉积物之上。美国西部洛矶山风阿盆地和山岭相对俯冲和滑移的距离有数十公里，它们发生在板块内部，距离西面的消亡带 1000～1500km。中国东南部在受到古特提斯大洋板块和太平洋板块挤压时，没有发生巨大规模的褶皱，而是大陆板块整体地向北和向西推移，并发生了相当规模的基底滑移（basement ramp）或拆离（decoupling）（谢窦克等，1969）。基底滑移主要发生在岩石圈内部，这在一定程度上改变了岩石圈只在软流圈上移动的认识。

胡受奚等（1990）提出了我国南方板块内部 A 型俯冲和有关成矿的模式，他们将板内构造、成岩、成矿、物质来源与流体对流有机地联系起来，较好地解释了我国南方大陆内部（距离最近的消亡带也有 1000km）的花岗岩成矿理论。

第四节　碰撞带与成矿作用

随着板块构造旋回的不断发展，地壳的伸展和压缩交替地发生，老的海洋将走向消亡。这部分地壳不断地缩短，最终形成岛弧与大陆(图 3-20)，或发生大陆与大陆之间的碰撞。

大陆与大陆之间的迁移和碰撞已为许多古地磁和古生物资料以及一系列地球物理、地球化学、岩石化学和构造-沉积岩石学特征所证实。

据张正坤（1982）资料，二叠纪—三叠纪时，中朝板块位于 14.8°N，而扬子板块位于 3.4°S，它们都向北漂移。这两个板块之间的碰撞，发生在海西期—印支期，最终形成秦岭造山带。日本与马来西亚、阿拉斯加等在中—新生代，也随着南方古大陆——冈瓦纳的解体，逐渐向亚洲大陆靠拢，最终碰撞并合并到欧亚板块中。

目前已证实，碰撞运动是造山运动、逆冲断裂、推覆构造和岩浆活化的最重要的机制，同时也是造山带间或造山带前后构造凹地形成的重要机制。

在碰撞作用过程中，地壳缩短并增厚，由于重力均衡作用而产生强烈的抬升形成的造山带也是碰撞运动最明显的外部表现。在造山带内部，不同时期和不同部位，产生大量同造山期花岗质岩浆（主要为“I”型）和后造山期花岗质岩浆（主要为“S”型）以及与它们相配套的中深及深成区域变质作用（图 3-21）。

在碰撞过程中，有些原产于洋壳或洋中脊的岩石，如大洋拉斑玄武岩和超镁铁质岩类，发生构造侵位，形成标志着原洋壳的蛇绿岩带。

据米契尔等（1986）和索金斯（1987）资料，与碰撞带有关的矿床主要有以下几种。

(1) *与碰撞花岗岩共生的锡-钨矿床*　碰撞作用可以产生大量深熔“S”型花岗岩。这些花岗岩在西欧的海西构造带中广泛分布，常被称之为海西型花岗岩，以区别于与消亡作用有关的安第斯型花岗岩。就辉长岩：闪长岩加石英闪长岩：花岗闪长岩加花岗岩的数量比而言，前者为 2:18:80，而后者为 15:50:350。与“S”型花岗岩有关的矿床，主要为锡、钨矿床，如德国与捷克之间的 Erzegelirge-Krusne 地区，东南亚的缅甸、泰国、马来西亚。我国比较典型的碰撞花岗岩锡-钨矿带，应是藏南—滇西区❶。分布于滇、桂、湘、

❶ 范承钧，1990，云南省区域矿产总结，云南省地矿局。

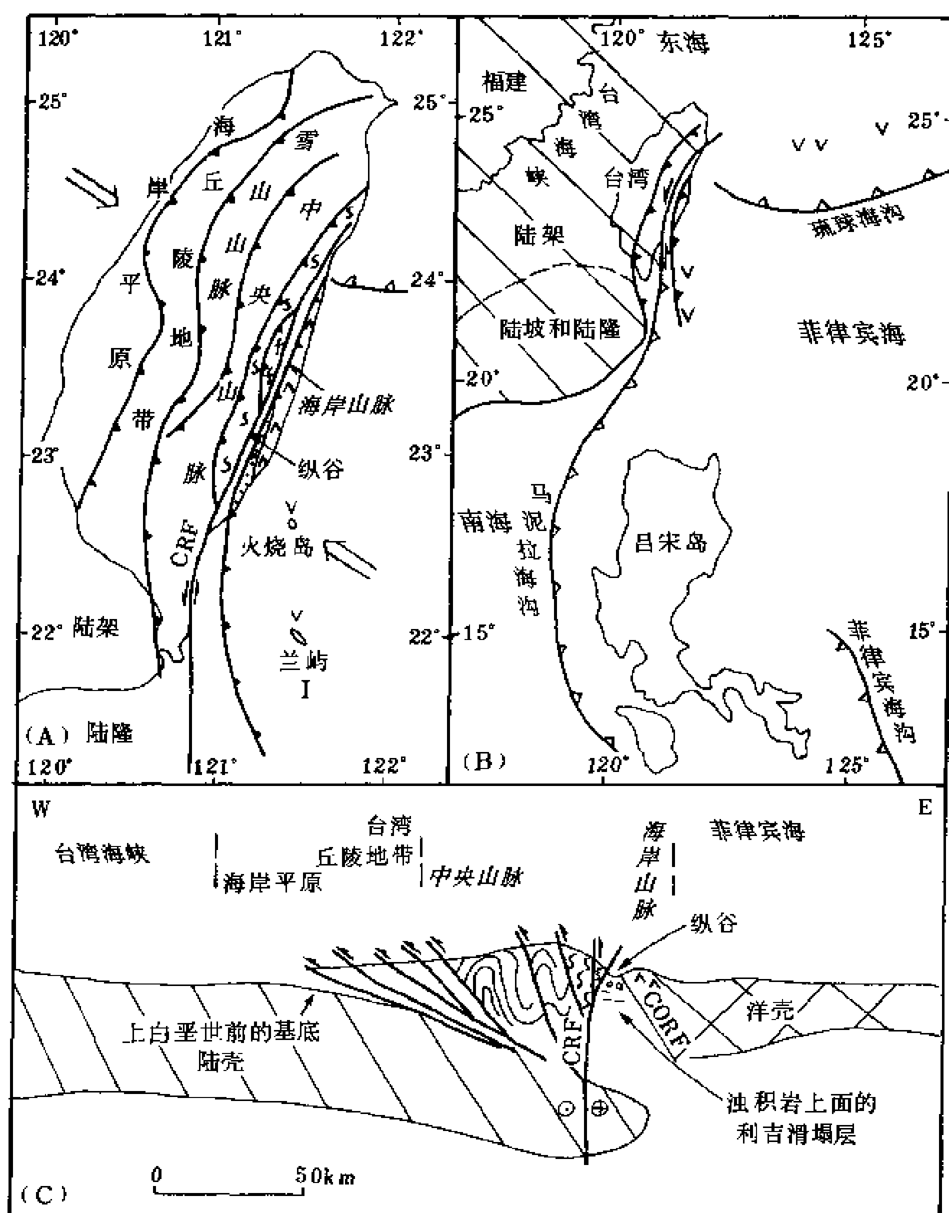


图 3-20 台湾上新世大陆-岛弧碰撞带的大型构造单元（A）、目前板块的分布（B）和推测的剖面（C）

（转引自米契尔等，1986）

CRF—中央山脉转换断层；S—片岩；f—超基性岩和蓝闪石片岩；Λ—不活动的火山弧；V—活动的火山；CORF—海岸山脉断层

赣、粤的所谓南岭钨-锡矿带中的有关花岗岩也为“S”型，似乎不属典型的大陆/大陆碰撞花岗岩，但有可能是板内俯冲或碰撞重熔的产物（王思源等，1990）。

（2）与碰撞花岗岩共生的铀矿床　如法国中央地块、捷克波希米亚地块、纳米比亚罗兴（Roseing）等。罗兴矿床是西方国家最大的铀生产矿山，位于达马拉造山带中央高变

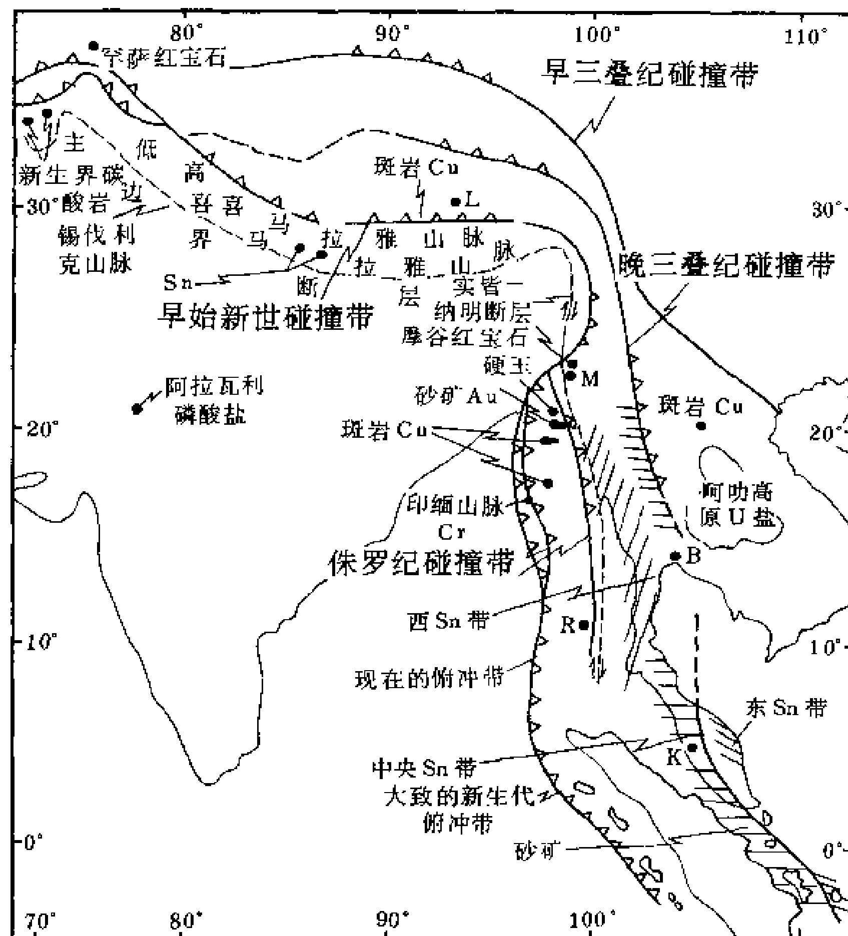


图 3-21 东南亚和西藏的中生代和早新生代缝合线带及矿产

（据米契尔等，1986）

印度和西缅甸已恢复到它们在最初的印度、亚洲板块碰撞后不久的始新世的位置

质带中。矿区有深熔花岗岩，铀矿产于混合岩化带中。大量整合的含铀伟晶质花岗岩（白岗岩）与围岩发生接触变质作用，局部出现熔融相。

(3) 碰撞带蛇绿岩中的铬铁矿矿床 如希腊-土耳其-伊朗蛇绿岩带中的铬铁矿矿带。希腊佛利诺斯杂岩体侵位于侏罗纪石灰岩中，在其北部弗依多拉科斯有一群豆荚状铬铁矿矿床，矿体呈陡倾斜的筒状，其周围的纯橄榄岩的线理和叶理均较陡，单个矿体很小，储量一般小于10 000t，但含$Cr_2O_3$40%～50%，含Al和Fe较低，因此是优质矿石。在其南部赛洛利伐多（Xerolivado），矿体则呈异离体状，也产于纯橄榄岩中，陡倾斜，垂向延深100～150m，走向上因断层关系断续分布。

津巴布韦塞路奎超镁铁岩席与铬铁矿矿床侵位于古太古代的长石砂岩、杂砂岩岩系中。岩体和矿体经断层肢解及热液蚀变，变为蛇纹石滑石片岩、滑石菱镁片岩、硅化滑石菱镁片岩等。矿体呈大透镜状，平行原始层状构造。塞路奎超镁铁岩及铬铁矿代表了太古宙洋中脊的产物。

(4) *碰撞带蛇绿岩带中的石棉-铂-钯-金-硬玉矿床*　据范承钧[1]，我国哀牢山墨江—景东地区超镁铁质岩密集，它们侵位于中生代地层中，其中有大—中型石棉矿和扁豆状铬铁矿矿床多处，浅变质带内金矿化普遍。墨江金厂大型金矿床中的矿体产在超镁铁质岩与围岩的接触带中。矿石中除含 Au 外，还含有 Sb、Pb、Zn 和多种硫化镍矿物，Au/Ag 比值达 6.8～9.0。向北延至南华大马街，超镁铁质岩相变为铁质超基性及基性岩，侵位于泥盆系中，岩体同位素年龄为 322Ma，出现铂及镍、铜矿化。再向北可延伸到点苍山、大理、凤仪等地，均出现铂-钯矿化。

在缅甸沿密支那缝合线（印度板块和西藏板块的碰撞带）的蛇绿岩套中，还产有宝石类翡翠——一种钠质透辉石（硬玉）。

(5) *碰撞带前后的盆地沉积型铀-钒-铜矿床*　与碰撞作用有关的盆地类型有残余盆地、前陆盆地、山间盆地及内陆盆地。这些盆地的规模和下降幅度很不相同。盆地内的沉积物主要是快速沉积的红色粗碎屑岩；在盆地发育的中后期，也可以有细碎屑岩（河流相或湖泊相）。铀-钒-铜矿层往往与中—细粒碎屑岩共生。盆地发育的后期，可以形成石膏、岩盐沉积，有时也可以有钾盐聚集，如滇西勐野、乔后。再往后，可以形成有机岩、油页岩、褐煤、草炭等。有的盆地可以含有火山岩流或火山碎屑岩，这时还可以形成与火山作用有关的一系列非金属矿产，如萤石、明矾石、叶蜡石、沸石、高岭土、凹凸棒石粘土等，有时还有硅藻土与之共生。

第五节　中国板块构造及成矿作用初析

自六七十年代板块构造理论在全世界范围流行以来，我国也有不少地质学、构造地质学和地震学者，如尹赞勋（1973、1978）、李春昱（1975、1981、1982）、郭令智等（1982）对我国的板块构造进行了调查和研究，对推动板块构造理论在我国的应用起了重要的作用。但是，由于我国地域辽阔，地质构造复杂，因此将来自中—新生代海洋的现代板块构造理论运用于大陆，运用到古生代乃至元古宙或更古老时代的板块运动研究中，的确存在许多困难和不确定因素。即使是研究中—新生代的非常邻近太平洋板块的中国东南沿海地区的板块活动性质、岩浆成分和成矿特点，也会存在许多不同的意见和解释。

根据目前多数学者的意见，中国的板块比较复杂，变化多端，并且受后期构造的叠置和改造，因而研究起来有很大的难度。我国太古宙地体主要分布在华北和东北，其他地区陆续也得到一些古老的同位素年龄值，但目前对它们的了解尚少。目前看来，我国太古宙地体比较零散，而且规模比较小；与成矿作用关系密切的绿岩带，与国外相比规模也较小，成分上偏于中基性，超基性组分少或很少，受变质程度高。与太古宙有关的矿床，比较常见的是条带状磁铁石英岩（BIF），如鞍本、冀东、京北等铁矿床。与国外同类型矿床相比，该类矿床品位较低，规模较小；但因受变质程度较高，磁铁矿粒度较粗，因而有利于磁选。此外，辽宁红透山组中块状硫化物铜-锌矿床是目前所知唯一具有中等规模的太古宙层控矿床。另外，太古宇是我国重要的金源层，如东北、内蒙古、华北以及豫西，我国主要的金矿床几乎无不是以太古宇为金源层的后生脉状矿床或蚀变岩型矿床。

---

[1] 范承钧，1990，云南省区域矿产总结。

我国古、中元古代开始有了优地槽建造和冒地槽建造的分化，到了新元古代还有了地台建造（恕我们混用了槽台学说和板块学说两套术语）。尽管对它们的板块构造属性还有不同意见和争论，但是它们（特别是在古、中元古代）大部分是以太古宙地块为核心发展起来的裂陷槽。造山运动往往将上述建造卷入到了古老的地体中，构成我国古生代两大板块——华北板块和扬子板块的基础。从它们受造山运动改造后的外貌看，大多为狭长的地轴，因而说它们属于裂陷槽。古元古界一般含基性火山岩成分较多，如双溪坞群、陈蔡群和大红山群；中元古界则以砂、泥质复理石建造为主，如狼山群、渣尔泰群和昆阳群等；新元古界则以石英岩、粉砂岩、磷块岩、碳酸盐岩为主，甚至含有部分冰积岩和蒸发岩，具被动大陆边缘或陆缘海盆特征。元古宙的矿化作用形成的矿床，比起它们的先行者来说，种类繁多，其中有不少是世界级的超大型矿床（池三川，1990），如内蒙古黑色页岩（千枚岩）-白云岩建造中的白云鄂博稀土-铁矿床、辽宁大石桥碳酸盐岩-白云岩建造中的滑石-菱镁矿矿床。此外，分布于内蒙古狼山群及渣尔泰群中的层控铅-锌-黄铁矿矿床，冀北、辽西高于庄组中的层控铅-锌-银矿床，中条山黑色千枚岩中的胡-篦型层控铜-钴矿床，康滇裂陷槽中的大红山、拉拉厂火山-沉积型铁-铜（铅、锌）矿床和东川碎屑岩-白云岩建造中的铜-钴矿床，以及分布于黔-湘-鄂陆缘海盆地中的黑色页岩-磷块岩和多金属-石煤矿床等等，都是我国的大型或超大型矿床。

我国古生代的板块构造体系，虽然也存在不少疑问和不确定因素，但其基本轮廓是比较明朗的。早古生代我国国内有两大陆块（华北陆块及扬子陆块）以及几个小陆块（如塔里木陆块、柴达木陆块等），它们是以褶皱变质的太古宇—元古宇为基底的，其上有古生代至中生代的沉积盖层。华北陆块与西伯利亚陆块之间为昆仑-祁连-秦岭陆间槽。有人认为，当时华北陆块和扬子陆块都位于古赤道附近，甚至有人认为扬子陆块当时是南方大陆（冈瓦纳）的一部分，因而，它们之间存在着比较开阔的大洋。它们是在古生代末（海西期）和中生代初（印支期）漂移了几千公里后才相互碰撞而形成欧亚大陆板块雏形的。

新疆-内蒙古-黑龙江陆间槽，实际上是联接原苏联中亚和远东的一个大地槽。在这个陆间槽的发生和发展的各个阶段中形成了许多重要的矿床，如原苏联的哈萨克斯坦、天山和矿山阿尔泰以及蒙古和外贝加尔地区，是原苏联、也是全世界最重要的有色金属、贵金属和稀有金属的产区。对这个陆间槽在我国部分的地质及矿产资源的了解，近年来虽有所深入，但与原苏联部分相比仍相差甚远，因而有必要集中力量对其进行深入的解剖研究。

昆仑-祁连-秦岭陆间槽的西端可达原苏联中亚，东端止于郯-庐断裂。虽然过去对它做过许多地质及矿产资源开发工作，也取得了相当大的效益，如发现了白银厂、小铁山、锡铁山以及西成-凤太-山柞成矿带中的大型或特大型矿床（杨福新，1989），但是，仍有必要从新的大地构造和成矿理论（板块学说）角度对它进行重新认识。

最近，中国地质大学张本仁等（1990）对秦巴地区进行了比较深入细致的区域地球化学研究。秦岭造山带分南、北两带，北带属华北地台南缘，元古宇（Pt_1 为秦岭群，底部含变基性火山岩；Pt_2^1 为宽坪群和熊耳群，下部火山岩发育；Pt_2^2 为官道口群、栾川群沉积岩）表现为陆缘裂陷增生构造，下古生界（丹凤群含大量基性及一部分中性火山岩建造，属不成熟岛弧构造沉积；二郎坪群沉积岩厚度增加，尤其有大量碳酸盐岩、硅质岩和钙碱—拉斑系列火山岩）具有岛弧、边缘海盆环境沉积物特征。因此，秦岭北带在元古宙—早古生代应为活动性的裂陷槽、活动大陆边缘，其中产有大型斑岩钼矿床、金矿床及一

部分海底火山-沉积铜锌矿床。早古生代海底火山-沉积铜锌及铅锌矿床，在甘肃、青海的祁连山构造带中较发育。海底火山-沉积铁（锰）矿床则主要以甘肃西北部的镜铁山为代表。最近，有在铁矿层的下部发现层状铅锌矿化的报道。

以丹凤-商县深断裂为界，其南属南秦岭构造带（简称南带）。南带从震旦纪开始，经早古生代至晚古生代（西部地区到早三叠世）持续发育了砂、泥质及碳酸盐岩类复理石建造，其中夹有磷块岩和硅质岩，构造上属扬子板块被动大陆边缘凹陷；部分地区，如安康—紫阳—镇坪及郧西—淅川一带还存在裂陷槽。南秦岭构造带中、上泥盆统碎屑岩-碳酸盐岩复理石建造中产有大型层控铅锌矿床，西成-凤太-山柞成矿带沿构造带的褶皱轴向呈东西向分布，长达800km。此外，南秦岭也是我国重要的汞、锑矿产地。汞、锑矿带东起湖北西部，西至青海东部，已知部分长逾1000km。

昆仑-祁连-秦岭陆间槽，经过加里东和海西、印支期两次造山运动，逐渐封闭。加里东运动使北秦岭褶皱隆起，并增生到华北陆块上。海西、印支运动使南秦岭褶皱隆起，并与华北板块（包括增生的北秦岭构造带）对接。丹凤-商县深断裂代表华北板块和扬子板块之间的缝合线，其中有许多超基性岩块断续分布（长达1000km）。超基性岩块大部分为碎裂、无根岩体，呈构造侵位，可能属古洋壳的残余物。其中产铬铁矿。

秦岭褶皱带中，与花岗质岩浆活动有关的金属矿化作用主要形成钼金矿床。秦岭钼金矿床主要集中分布于东秦岭华北板块南缘的金堆城—卢氏—栾川一线，成矿时代主要为燕山期，与燕山期花岗质岩浆岩有一定的亲缘关系，但又明显地受地层的控制。

根据马振东（1990）的研究，钼矿床主要产在震旦系官道口群和栾川群滨浅海碎屑岩-黑色页岩-碳酸盐岩建造中，与较早期（180～120Ma）的“I”型小岩体有关。钼矿床的成矿机理为：震旦系富钼沉积岩通过中生代早期深源小岩体的同化混染，再经结晶分异作用富积成矿。本区钼矿床主要有斑岩型和接触交代型，并且共生在一起形成“一体多型”矿床。本区金矿床主要产在太古宇太华群下部闾家组中，但也有一部分金矿床产在中元古界熊耳群底部的变安山岩中。前者以含金石英脉型矿床为主，后者为含金蚀变岩型矿床(刘肇昌，1989)。金矿化一般与燕山晚期（138～58Ma）“S”型大岩体共生。马振东（1990）根据区域构造、岩浆活动及金源层特征，总结的本区金的成矿地质-地球化学模式为：太古宙或中元古代富金的岩层中的金在燕山晚期壳源岩浆作用过程中活化转移，然后在太古宇张性破裂带中，或在中元古界的韧性糜棱岩化剪切带的张性期沉淀成矿。前者形成含金石英脉型矿床，后者形成蚀变岩型金矿床。

因此，秦岭褶皱带的北带，在元古宙—早古生代为华北陆块南缘的裂陷增生构造，经过加里东期和海西、印支期的碰撞作用后与扬子陆块拼合成统一的古欧亚板块。中朝-扬子陆块及其东南边缘部分，在中生代受来自南方的印度板块和来自东方的太平洋板块的挤压作用，发生强烈的板内俯冲和岩浆活动。中生代较早时期，形成来自深源或壳幔混源的“I”型小岩体及与之有关的钼矿化；中生代较晚期，由于挤压作用增强，产生壳源的“S”型岩浆，形成大岩体和与之有关的金矿化。

早古生代，我国东南部处于扬子陆块的东南边缘环境，其基底为褶皱变质的中—下元古界。震旦纪至寒武纪可能有一部分位于不对称的大陆边缘的裂陷槽，其中除了形成巨厚的砂、泥质复理石沉积外，还含有磷块岩、硅质岩、黑色页岩和较多的基性火山岩，但基本上没有碳酸盐岩。奥陶纪至志留纪则主要处于被动大陆边缘环境，沉积了相当厚的以笔

石页岩为主的类复理石建造。

从以上沉积建造特点来看，我国东南部显然是处于陆源物质供应丰富，同时又有较多的深海沉积物和基性火山岩的大陆边缘环境。根据王思源等（1990）的研究，志留纪末（加里东运动），华南大洋板块沿郴州-宜春-绍兴断裂带向扬子陆块俯冲、拼接，形成华南加里东褶皱系（华南陆块）。这时扬子陆块向东南部增生并与华南陆块拼接，形成统一的华南板块。

晚古生代至下、中三叠世，华南板块主要处于大陆边缘海（川-黔海盆、桂-湘-赣海盆、桂东-粤北海盆等）和边缘裂陷槽（如南秦岭、桂西北及长江中下游等裂陷槽）环境，沉积了厚度不等的碎屑岩-碳酸盐岩建造。其中泥盆系中形成了我国重要的铅-锌-(银)-黄铁矿矿床和宁乡式鲕状赤铁矿-菱铁矿矿床，石炭系中形成了煤-铝土矿和菱铁矿矿床，二叠系中形成了重要的煤、锰、汞矿床，三叠系中形成了我国重要的海相石膏-岩盐（-钾盐）矿床。

印支运动完成了上述华北板块和华南板块的对接，构成了中国大陆板块。在印支—喜马拉雅期，中国大陆板块接纳了一系列来自南方大陆的微板块（羌塘、滇、泰、马和印支微板块），喜马拉雅运动最终完成印度板块和中国大陆板块的碰撞。长期发展的特提斯海逐渐走向封闭，形成了最高阶段的欧亚大陆板块。

中国西南部，从晋宁期到印支—喜马拉雅期，经历了比中国大陆内地更为复杂和多样化的板块运动、岩浆活动和成矿作用。哀牢山构造变质带主要为晋宁运动产物，其中有3个超基性岩体，同位素年龄为900～1100Ma。三叠纪沿金沙江发育有岛弧型火山岩带，产块状硫化物铅-锌-银矿床。印支运动使羌塘、滇、泰、马微板块和印支微板块与中国板块拼接。中国板块向西南扩充，增生了藏北和滇西构造-岩浆带。其中中元古界澜沧群中有火山沉积（变质）型铁矿床（惠民铁矿及大勐龙铁矿），新元古界西盟群中有著名的滇缅边界 Sedex 型铅-锌-银矿床（老银厂），以及大量与同造山及后造山作用有关的岩浆岩，如临沧花岗岩（190～250Ma），岩体破碎带中富含金、银、铜、铅、锌矿脉，岩体副矿物独居石、磷钇矿可形成砂矿床。勐连混合花岗岩（10.47～143Ma）含锡，富银，具多金属矿化。部分碱性花岗岩，如滇康岩体（217～253Ma），具锡、稀土及稀有金属矿化。喜马拉雅运动，最终完成了印度板块和中国大陆板块（包括印支期增生的藏北-滇西构造-岩浆带）的碰撞，形成了巨大的雅鲁藏布江-密支那蛇绿岩带。这是我国最新、最大的蛇绿岩带。沿这条蛇绿岩带分布有西藏罗布莎铬铁矿矿床等。

中国板块虽然经历了漫长而又复杂的过程，完成了中国大陆的归并，但是在中-新生代，在来自西南方的印度板块和来自东方的太平洋板块的挟持下，中国大陆板块，特别是西部边缘和东南部边缘，又发生了新的分裂活动。云南西部兰坪-思茅凹陷，从中三叠世开始拉张；晚三叠世早、中期海侵扩大到全区，在其两侧和内部发生火山活动；晚三叠世末期以后转为陆相沉积；经白垩纪和老第三纪，盆地面积逐渐缩小，但拗陷不止，形成巨厚的岩盐和钾盐沉积及含盐层之上的含铜页岩，在金顶形成了超大型层控铅-锌-天青石矿床。金顶矿床无论从矿床规模、大地构造环境还是从含矿建造和成矿时代上看都具有独特的意义（朱上庆等，1992）。

中国大陆东南边缘中—新生代构造-岩浆活动和成矿作用的构造背景，据戚建中（1991）资料，早期（印支期—燕山早期）为挤压性的陆源弧系，晚期（燕山晚期—喜马

拉雅早期）演化为张性裂解背景。其中的岩浆和成矿组合如图 3-22 和表 3-3 所示。

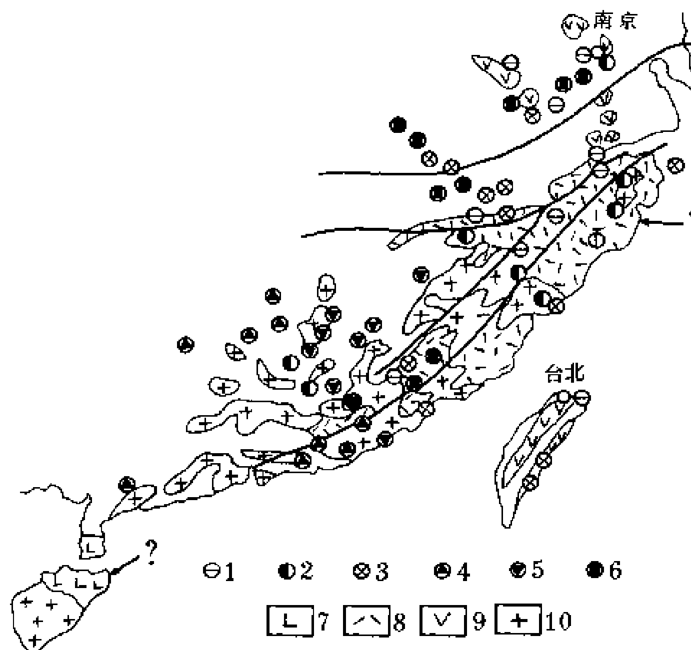


图 3-22　东亚中国东南成矿区段分带示意图

（据戚建中，1991）

1—内生金矿；2—铅、锌、银矿；3—夕卡岩型“多位一体”铜矿；4—锡矿；5—钨矿；6—铁矿；7—玄武岩；8—流纹岩；9—安山岩；10—花岗岩

表 3-3　中国东南成矿区段成矿分带与构造环境之关系（据戚建中，1991）

<table>
<tr><td colspan="3">成矿带编号</td><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td></tr>
<tr><td colspan="3">地理位置</td><td>沿　海</td><td>浙中—闽西</td><td>南岭—武夷</td><td>江　南</td><td>长江中下游</td></tr>
<tr><td colspan="3">成矿组合</td><td>Ag、Pb、Zn、Mo、Sn</td><td>Au、Cu</td><td>W、Sn、Nb、Ta、U</td><td>Cu、Au、Pb、Zn、Ag</td><td>Fe、Cu、Au</td></tr>
<tr><td rowspan="3">陆缘弧系</td><td>张性</td><td>80Ma</td><td colspan="2">（亲弧裂谷；双峰式火山岩）
碱性花岗岩
Ag、Pb、Zn　Cu、Au、Ag</td><td rowspan="3">U
Sn
（内弧："S"型花岗岩，AC 系列酸性火山岩）W、Sn、Nb、Ta</td><td colspan="2">（亲弧裂谷：A 至 AC 系列中基性火山岩）
碱性花岗岩 Fe、Cu、Au、Mo（双峰式火山岩）</td></tr>
<tr><td>中性</td><td>120Ma
140Ma</td><td colspan="2" rowspan="2">（主弧；"I"型花岗岩类，Pb、Zn、Ag 高钾 CA 系列中—酸性火山岩）
Sn、Ag、Pb、Zn
W　Au</td><td colspan="2">（熔结凝灰岩）</td></tr>
<tr><td>压性</td><td>180Ma</td><td colspan="2">（亲弧裂谷；CA 至 AC 系列中基至中酸性侵入岩、火山岩）
Cu、Au、Pb、Zn、Ag、W　　Fe、Cu、Au</td></tr>
</table>

值得注意的是，中—新生代构造-岩浆活动形成的滨太平洋大地构造域（郭文魁，1987），是中生代以来太平洋扩张运动对古亚洲大陆强烈作用的结果。它重叠在古亚洲大地构造域东部各不同时代的较老的构造单元上。其形成过程中产生的新的构造-岩浆活动，对其范围内的古老构造单元产生了不同程度的叠加改造作用。活化成因的脉状和蚀变岩型

金矿床及复杂成因的层控夕卡岩型矿床，都是上述复杂的大地构造条件下的产物。

板块构造理论虽是当今地质科学领域中带有革命性的奠基石，但毕竟是或主要是从中—新生代以来，发生在海洋中的地球表层构造活动的产物。因而，如何将现代板块构造理论应用到大陆上，应用到中—新生代以前的古老板块活动（甚至包括中—新生代本身的板块活动和性态），以及应用于各时代、各板块环境中的成矿作用等等都还要做大量深入细致的调查研究工作。我们在这里仅仅做了一个概略的介绍，挂一而漏万。详细的成矿机理和地球化学机理并非本章探讨的目的，另有专门章节来讨论，就不在此赘述。

第四章　成矿物质来源

矿质指的是成矿元素以及搬运它的介质——成矿流体，因而矿质来源也就包括成矿元素和成矿流体的来源。矿质来源是矿床学中的一个基本问题。200多年来地质学界水火之争反映在矿床学上，实质上即矿质来源之争。矿床成因、矿床分类以及矿产预测、找矿方向都要考虑矿质来源这一基本问题。现代矿床学与矿床地球化学的论著无一不讨论矿质来源。

第一节　研究现状与进展

50年代以前，主要依据与成矿有关的构造运动、岩浆活动、沉积与变质作用及矿床所处的大地构造环境对矿质来源作出某些推断，可以说，这是矿质来源的宏观地质理论探讨时期。众所周知的几种矿床分类方案（内生或外生矿床，同生或后生矿床，岩浆、沉积或变质矿床），则分别反映了矿质的内生或外生、同生或后生、岩浆或沉积或变质作用的物质来源。这一时期的特点是比较强调矿质的单一来源，非此即彼，研究对象也多局限于地球本身（地球的浅部、表部或陆地），研究手段比较单一与落后。60年代以来，成岩成矿实验，稳定同位素和同位素计时研究，气液包裹体成分和温度、盐度测定，微量元素含量、比值、组合和稀土元素配分研究，热力学计算，物化探和遥感等新技术、新方法在矿床学上的广泛应用，研究领域的扩大（向全球、向深部、向海洋、向宇宙），对现代海底热水成矿作用的考察，板块构造学说的影响，层控理论的兴起，重要矿床成矿模式的建立，把矿质来源的研究提高到一个新的现代化的水平。可以说，矿质来源研究这时已经摆脱了以地质推断为主的时期，进入了以“矿床地球化学判别”为特征的新时期。其特点是强调宏观与微观相结合以及强调综合研究，特别是板块构造学说的渗透，同位素、微量元素的判据，重视矿质的多来源，这无疑是近年矿床学的一个主要成就，是矿质来源研究的新进展。把它继续引向深入将成为矿质来源研究的发展趋势，并可能酝酿成矿理论的深刻革命。

我国著名矿床学家谢家荣教授（1963）以矿质来源、矿床形成处所及成矿作用为基本因素提出了新的矿床成因分类，将矿质分为地而来源、地壳表层来源、硅铝层再熔化混合岩浆来源及硅镁层玄武岩浆来源四大类，强调矿质来源多元论，特别是许多金属矿床成矿物质来自壳源，即来自地层本身。这显然是对矿质来源一元论的批判。大家知道，19世纪水成学派与火成学派之争后，矿质岩浆来源论占统治地位，不管是苏联学派，还是以林格伦和尼格里为代表的欧美学派都认为矿质来源于岩浆，存在的分歧只不过是岩浆是花岗岩浆还是玄武岩浆，本质上还是岩浆一元论。张秋生等（1981）也提出了矿源及矿床类型的分类表，分类的基础是矿质来源、介质来源与性质和矿床形成深度。他将矿源分为宇宙源、上地幔源、地壳深部源和地壳表部源四大类。该分类增添了宇宙源并重视了介质来源。著名矿床学家与地球化学家涂光炽教授等所著《中国层控矿床地球化学》（1984、

1987、1988）不仅对我国重要层控铜、铅、锌、锑、汞、金、银、钼、钨、菱铁矿、黄铁矿、雄黄、雌黄、重晶石、水晶、萤石、冰洲石等金属与非金属矿床的成矿物质来源、成矿流体以至成矿机理分别进行了讨论，还对层控矿床的矿源层与沉积环境、矿床与元素组合以至成矿作用作了专题论述。它是我国层控矿床成矿理论研究的系统总结。此外，《白云鄂博矿床地球化学》（1988）、《中国斑岩铜矿》（1984）等专著都分别讨论了有关矿床的物质来源。朱上庆等（1988）和其他矿床学教材就矿质来源的分类、判别与研究方法也都作过比较系统的论述。近年来，我国刊物发表的或全国矿床或地球化学学术会议交流的有关矿床成因方面的论文几乎都不同程度地讨论了矿质来源。由此可见，我国已进入研究矿床矿源的兴盛时期。

在国外，1974年苏联举行了“内生矿床的矿质来源”会议，会后出版了论文专辑。专辑中的论文论述了地壳不同构造单元、不同发展阶段矿质来源的特点和演变，分析了若干矿床成因特征和矿质的可能来源，阐述了含矿溶液产生的物理化学条件和识别矿质来源的同位素研究方法，提出了矿质来源的进一步研究方向。Смирнов（1981）在他的专著中提出内生矿床的矿质分三类来源：①与玄武岩类岩浆有关的壳下原生源；②与花岗岩类岩浆有关的地壳同化源；③非岩浆的渗滤源。著者对矿质深部岩浆来源给予了极大关注，但对其他来源却有些估计不足。然而，该著仍不失为集中讨论矿质来源的代表作。Barnes（1985）主编的《热液矿床地球化学》，系统而深入地讨论了热液矿床诸方面的地球化学特征。书中Brian J. Skinner将热液流体分为四种来源：①地表水（雨水、河水、海水、地下水）；②同生的和渗透很深的地下水；③变质水；④岩浆水。该著反映了北美地质学家对成矿流体研究的新成果。Wolf从1976年起主编的《层控矿床和层状矿床》陆续出版（1980～1986），书中Gabelman对层控矿床按金属来源的分类和按运矿流体来源的分类，Wolf“概念模型”中所显示的有关矿床的各种物质来源以及若干世界著名矿床成矿模式研究中对矿质来源的讨论等等反映了欧美矿床学界对层控矿床矿质来源研究的新水平。第27届国际地质大会（1984）强调的从区域成矿作用、地质构造、微量元素等多方面综合研究矿质来源的观点成为矿床学研究方向和发展趋势之一。

从以上部分综合性论著可以看出，国内外对成矿物质来源的研讨是热烈的。但是，正如作者们一致公认的那样，它的研究意义是重大的，同时研究的问题也是最复杂的，难度是很大的，问题至今并未解决。毕竟人们是从当今见到的已生成的矿石的结果来追溯其在悠久而复杂的地质历史上的渊源的，因此，须当继续深入研究。

第二节　矿质的可能来源

张秋生等（1981）曾经强调，矿床是地壳的一个特殊组成部分。研究矿床的物质来源，必须联系地球的组成及其演化历史。地球是由金属、陨硫铁和硅酸盐颗粒的冷凝体所组成的。其总体成分接近于球粒陨石，因而可用后者的成分代表地球的原始成分。地球的形成年龄约为4600Ma。数亿年的分异使地球具有由地壳、地幔和地核组成的同心层圈构造。地球的形成和演化大致经历了四个阶段：第一阶段是从地球的初始阶段到广泛的熔化（岩浆海洋）；第二阶段（4000～4600Ma前）发生了第一次分异，形成全球性地壳，分异出安山岩、钙质斜长岩、玄武岩，4000Ma前后发生大规模陨石冲击，致使原始地壳2/3

以上受到破坏，导致地幔上升，不断形成基性岩并发生海底快速扩张；第三阶段（2500～4000Ma）发生第二次分异，玄武岩浆多次喷溢，出现板块运动，形成众多小板块；第四阶段（2500Ma前至今），地壳分异并逐渐稳定，现代板块运动发展，大陆壳经多次分异形成垂直分带——花岗岩在上，麻粒岩在下。可见在地球初始阶段，地球基本上是一个均匀体，还未发生明显的分异作用，因而也不可能产生成矿作用，提供矿质来源。只有在第二阶段以后，地球才开始分异，才提供了元素迁移、聚集的可能性。地核距地表近3000km，其物质根本不具备到达地表的任何条件，所以它不可能是地球表部矿床的成矿物质来源。大于984km深处的下地幔物质与地核一样也不具备上升到地表的条件，也不可能是地球表部矿床的矿源。上地幔上部有一个软流圈，它是影响全球构造的一个重要因素，并在特定条件下，上地幔表部的物质可以到达地壳并形成矿床，所以理论上它可以是成矿物质的一个重要来源。至于地壳的任何组成部分，都是可以提供成矿物质来源的，但此时的情况多样。因此，从理论上讲，成矿物质的可能来源有：①硅镁质岩浆源（上地幔源）；②硅铝质重熔混浆源；③地壳表层源；④地面来源；⑤宇宙源。这五种来源可与已建立的莫霍面、孔拉特面、地下水面及循环热水面、岩石圈与水气圈界面、大气圈与宇宙空间界面五个不连续界面是相联系的（表4-1）。前四种来源及其成矿作用，谢家荣作过精辟论述（表4-2）。

表4-1 地球结构与矿质来源（据谢家荣1963年资料修改）

圈层结构	界面	深度（km）	矿质来源	成矿流体
宇宙空间			宇宙源	
……	大气圈与宇宙界面			
水气圈				
……	岩石圈与水气圈界面	…0	地面来源 地壳表层源	冷水溶液（天水、海水）
岩石圈 硅铝层 …………	地下水面；热水面……	…0～5；5～15		建造水、变质水
			硅铝质重熔混浆源	
硅镁层 地壳…	孔拉特面……………	20～25		岩浆水
		>0～15	硅镁质岩浆源	原始岩浆热液
超硅镁层、软流圈 上地幔上部	莫霍面…			

表4-2 矿质来源与成矿作用（摘自谢家荣，1963）

矿质来源 （与地壳的各种不连续面相联系）	成矿作用 （包括温度、深度）
A. 地面来源（岩石圈与水气圈间的不连续面）	风化、剥蚀及沉积作用包括机械沉积、化学沉积及胶体沉积等（外生作用）
B. 地壳上层部分来源（与地下水面及下降冷水与上升热水的不连续面相联系）	1. 包括地下水渗滤及侧分泌的冷水成矿作用及其他表生作用，深度0～5km，温度0～200℃
	2. 从浅到深的各级变质作用，温度200～400℃，深度5～15km
C. 再熔化硅铝层混合岩浆来源（孔拉特不连续面）	花岗岩化的深变质及超变质作用，产生与伟晶岩、气化及热液作用产物相似的各种再结晶产物，局部也有岩浆分异同化及各种变质作用，温度300～700℃，深度20～25km
D. 硅镁层来源（莫霍洛维奇不连续面）	岩浆作用，包括岩浆分异同化、岩浆结晶、气化热液等作用，局部也有混合岩化及各级变质作用，温度100～1500℃，深度0～15km以下

一、硅镁质岩浆源

此种来源主要是指上地幔顶部的某些物质在地壳的最薄地段（洋壳）沿大洋中脊上涌至洋壳表面形成大洋玄武岩及其有关矿产之矿源。尤其在现代板块形成以前的早前寒武纪（地球演化的前半期），地壳很薄甚至尚未大面积形成，上地幔物质曾大面积侵入地表，如产于大于1800Ma古地盾中的大型镁铁质、超镁铁质岩体及其中的铬、镍矿床（占全球储量的70%～80%）；其次是超壳断裂中的上地幔物质在地壳浅部形成的大规模的由长条状安山岩、玄武岩组成的所谓火山链及一些金伯利岩。地幔物质是一系列的超镁铁质岩石。它们中的金属含量各不相同，除Ag外，其他金属元素含量都比已经分异了的超镁铁质岩为高。当上地幔物质上升至地壳浅处，形成各式各样超镁铁质岩后，多余的那些Cu、Zn、Hg、W、Mo、Pb和Sn等金属开始具备了聚集成矿的条件，从而形成一些铜、多金属等水下火山喷发矿床。与上地幔有关的矿床有三大类（表4-3）：①岩浆结晶分异和熔离作用所生成的铂-铬或铜-镍（铂）矿床；②金伯利岩中的金刚石矿床、碳酸岩稀有元素矿床和安山（玄武）岩中的磁铁矿矿床；③水下火山喷发形成的块状硫化物矿床。作为硅镁质岩浆源当然应包括莫霍面以上的地壳硅镁层来源。

表4-3 矿源及矿床类型表（据张秋生，1981）

矿源	搬运成矿物质的介质		形成深度	矿床类型	矿床成因类型（主要的）	主要实例
宇宙源	“岩浆”	硅酸盐熔体		Ⅰ	岩浆熔离铜镍（铂）矿床	加拿大肖德贝里（?）
上地幔源	原始岩浆	硅酸盐熔体	深成	II_a	深成岩浆结晶分异铂、铬矿床，岩浆熔离铜镍（铂）矿床	吉林红旗岭、南非布什维尔德铬铂矿
			浅成	II_b	金伯利岩中金刚石矿床、稀有元素碳酸岩矿床、安山岩（玄武岩）中磁铁矿床	南非德兰士瓦金刚石矿、华北金刚石矿、坦桑尼亚稀有元素矿床、智利拉科铁矿
	原始岩浆热液	气水溶液	水下火山喷出	II_c	块状硫化物矿床、海下卤水	甘肃白银厂、塞浦路斯铜矿、日本黑矿
地壳深部源	重熔岩浆	硅酸盐熔体	深成	III_a	碱性岩中稀有元素、磷矿床，伟晶岩矿床	原苏联希宾、辽宁
			浅成	III_b	斑岩铜钼矿床	江西德兴、西藏玉龙、河南南泥湖
	岩浆热液	气水溶液	深成	IV_a	混合岩化热液矿床，夕卡岩矿床，高、中、低温热液矿床	辽宁硼铁稀土矿床，湖北、山东铁矿，江西钨锡矿，湖南桃林铅锌矿
			浅成	IV_b	高、中、低温热液矿床	智利铜电气石矿床、捷克矿石山五元素矿床（U-Ag-Bi-Co-Ni），自然金矿床
			地表及水下火山喷出	IV_c	硅铁、硅锰古沉积矿床	鞍山铁矿、印度锰矿、美国霍姆斯诺克金矿
	变质热液	气水溶液		Ⅴ	磁铁石英岩中交代型富矿、阿尔卑斯脉矿床	鞍山铁矿、澳大利亚布罗肯希尔多金属矿床（部分）
	循环热液	热水溶液	深部热化	Ⅵ	灰岩（白云岩）中的层状铅锌矿床	美国密西西比河谷、辽宁北部关门山（?）
地壳表部源	地表水	水溶液	深部热化	VII_a	灰岩中层状铅锌矿床	加拿大派因波因特、阿尔卑斯、西里西亚
			表部	VII_b	沉积矿床、风化矿床	

二、硅铝质重熔混浆源

关于花岗岩化学说的论据及其与成矿的关系，早在1963年谢家荣就曾论证过，至今已为大多数地质学家所承认：大量的花岗岩不是由硅镁质岩浆演化形成的，与之有关的许多矿床是包含有许多从地槽沉积物中所掺杂进来的经过改造、变质和运移的广义的"再生矿床"。在今天，大多数研究者认为：酸性岩浆与硅铝壳有关，即地壳型岩浆主要是深埋的早期沉积物在一定温度（600～700℃）、压力（>200MPa）和挥发分参与下，经过重熔而产生的花岗岩浆，这已为实验所证实。重熔过程具有选择性。如果岩浆中的碱金属（K、Na）和挥发分（主要是H_2O、Cl、F）比较集中，则可导致成矿元素的富集。与重熔花岗岩有关的成矿元素大部分为亲氧元素，如W、Sn、Nb、Ta、Be等，部分为亲硫和亲铁元素。花岗岩及与其有关的矿床多集中在寒武纪后比较年轻的地槽中，尤其是在地槽发育的晚期阶段。此类矿床的种类随时代而异，老花岗岩较多含Au，而新花岗岩主要为W、Sn、Nb、Ta等。硅铝壳的含矿性也是极不均匀的，因而花岗岩的含矿性在不同地区差别极大，形成了成矿区域。由于地壳经过元素分异且迁移不均，所以这一矿源提供的成矿物质的种类、性质和丰度常因地而异。由混浆活动而形成的最有代表性的矿床是伟晶岩矿床和很大一部分气水热液矿床。

三、地壳表层源

指的是与岩浆或混浆作用均无关系的，在地壳上层的不同部位中，由地下水或上升热液（非岩浆的）溶取的矿质。当它随热液运移到适当的构造或其他物理化学环境中时，会重新沉淀，形成矿床。这些矿质的来源可能是广大围岩中分散的元素，也可能是从某种初步聚集的矿源层，甚至还可能是从已形成的矿床中得来的。据研究，在接近地表的条件下，各种元素的运移距离一般不远，其中如菱铁矿、菱镁矿及滑石可迁移较远而富集为大矿。其他如黄铁矿、方铅矿等硫化物只能形成小矿。按照谢家荣（1963）的意见，这类成矿物质既在地下水面上下成矿，也可在各级变质作用过程中（温度200～400℃，深度5～15km）形成矿床。

四、地面来源

这是大家所熟知的出露于地表的岩石或矿床提供的成矿物质，经外生作用形成风化矿床和同生沉积矿床（包括地台区和地槽区的海相和陆相沉积矿床）。

五、宇宙源

矿质的宇宙源指的是在地球发生了壳状分异后，从宇宙空间直接降落到地球表面的陨石、宇宙尘等物质。现代统计资料表明：地球每年要接受500块陨石，从地球形成到现在，每一平方公里表面已经接受了至少4600块陨石，每日约有3000t左右陨石雨和宇宙尘落到地面上，足见矿质的宇宙源是完全可能的。由陨石和宇宙尘经过再分异或堆积形成的矿床则属于宇宙源矿床。Dietz（据张秋生等，1981）对著名的加拿大肖德贝里铜-镍硫化物矿床的成因提出了陨石成矿说。弗伦奇（据张秋生等，1981）发展了陨石说，其主要论据是：①肖德贝里岩体具椭圆形构造（长、短轴分别为60km和50km），与月球、地球表面的陨石坑形态相似；②岩体周围有大量角砾岩，环绕岩体有独特的锥状变形，与原子弹爆炸时出现的一样；③发现冲击变质现象，与原子弹爆炸影响下的某些矿物晶面相似；④陨石中的Cu、Ni含量也高，足以提供矿源；⑤该矿床在世界上独一无二，不受时代和构造控制。陨石成矿说出现于60年代，显然受到了月球研究资料和原子弹爆炸对岩石产

生影响（震荡变质）的启发。人们又在碳质无球粒石陨石和铁质陨石中发现了"天体金刚石"，对其成因提出了"星体 深部结晶说"或"冲击结晶说"。此外，近年也有人把前寒武纪硅铁建造中的 Fe 质说成是铁陨石雨的产物。

总之，宇宙源说开阔了人们对矿质来源认识的视野，这一新思维是值得赞赏的。

六、多来源

60 年代一元成矿论走向衰落，代之而来的是多源成矿说的兴起。这无疑是近代矿床学的主要成就之一，它预示着成矿理论酝酿着一场深刻的革命。在 1989 年 28 届国际地质大会上，大多数矿床地质学家接受了矿质多来源、多成因、多阶段成矿论点。多源成矿说包括两层含义：一是如前所述，含矿岩浆的起源是多样的，可直接来源于上地幔，亦可来源于地壳深处的重熔混浆，内生矿床的矿质或其介质亦有多种来源；二是某些具体矿床的矿质或成矿流体不是一种来源，而是多来源，矿床是在多种成矿作用下经多期次形成的多成因矿床，这在层控矿床中表现得尤为明显。例如沉积来源的矿质初步预集成矿源层后，改造作用可以使一些活泼元素活化转移，形成改造矿床；变质作用可形成沉积变质矿床；混合岩化作用又可形成沉积-变质-混合岩化矿床，若有岩浆气液带来新的成矿物质则可形成沉积-岩浆气液叠加矿床；从火山热液带来矿质则可形成喷流-沉积矿床；等等。这里，成矿作用常常打破了内生与外生、同生与后生、水成与火成的界限。就众多的金属硫化物矿床而论，金属物质与硫也可以具有不同来源，硫也可以是混合源的。

以上是对成矿物质可能来源及形成的有关矿床的综述。这里，无意深入讨论矿床的成因分类，只想说明不同类型的矿床的矿质来源是有所不同的，这也是我们研究矿源时应当注意的问题。

七、成矿流体的来源

任何一个矿床中的成矿物质总是存在于成矿流体之中，而且不同程度地为介质所搬运。因此，任何成矿作用的物源都应该包括成矿物质的来源和成矿流体的来源，二者有时一致，来自同源，有时不一致，来自异源。搬运矿质的介质基本上分两大类，即硅酸盐熔体和溶液。后者又叫成矿流体，可以是冷水溶液或气水溶液、热水溶液。气水溶液和热水溶液简称热液。热液的来源是多样的，有岩浆热液、变质热液、地幔热液、地下水热液（含热卤水）。这样，成矿流体可分为六类：①地幔热液；②岩浆热液；③变质热液；④地下水热液；⑤冷水溶液，其中又分为天水（大气降水）和海水；⑥混合溶液。这六类成矿流体加上硅酸盐溶体成为搬运矿质的七类介质。

1．地幔热液

指的是上地幔中的原生流体。近年来对一些巨大金属成矿区及金属分带性和继承性的研究表明：一些含矿热液可能是直接来源于地幔的，未经过地幔发生的岩浆熔体阶段。地幔物质进入成矿带的前提是有深断裂作为通道。据地球物理资料，地壳上有若干条超壳深断裂，其深度大于 400km，有的深达 700km，一直延伸到上地幔。有人根据高温、高压下的成岩成矿实验，推测地幔中有大量成矿金属。在一定的温、压条件下，它们可以随地幔的排气作用而聚集。长期的排气作用可形成一定数量的含矿气水溶液，沿断裂可把深处的成矿元素搬运到地壳上层直至地表沉淀成矿。这一地区某些成矿元素特别富集，并在时间上表现为长期的继承性和多旋回特点。例如，在火山活动区 S 与 Hg 结合形成的辰砂矿床即地幔来源。地台活化带的一些萤石矿床也是 地幔 F 和来自岩石及渗流水的 Ca 相结合而形成的。

2．岩浆热液

包括深成热液和火山热液。尽管单一岩浆热液成矿说已让位于多源热液成矿说，但作为一种成矿作用，岩浆热液活动仍被认为是存在的。只不过比较一致的看法是，即使是在与浅成小侵入体关系密切的斑岩铜钼矿床中，虽然其中主要成分可能来自深部，但在其上部及外围蚀变带中却常有地下水的参与。经过长期观察，普遍认为，火山热液活动，处于内力作用和外力作用的过渡和结合地带，其热液组成经常是混合成因的。在火山喷发后期的喷气及热液，可能在初始阶段主要由喷发岩浆带来，而以后阶段，则有较多的烤热的地下水的参与，形成喷气、热液到沉积（海底、湖盆）的一系列矿床，这就打破了内生和外生间的严格界限。

3．变质热液

指在区域变质过程中，岩石、矿物中的各种形式的水及其他挥发组分受温度、压力影响，从岩石、矿物中析出，发生活化转移而形成的热液。热液可携带变质作用中析出的成矿组分，也能从流经的围岩中淋滤、汲取成矿组分，向温度和压力降低的地段转移，并在有利围岩中堆积成矿，或进入有利的构造通道，形成热液系统，再经反复运移，在适合的构造、岩性条件下沉淀成矿。

4．地下水热液

近年来，根据矿物测温、稳定同位素测定、对层状及层控矿床的深入研究资料，通过对地下热水的利用，已查明受热地下水是含矿热液的一个重要来源。当地下水渗透到一定深度时，水温增高，溶解金属的能力增强，特别是当它们从蒸发岩等围岩中获得盐分时，则变为热卤水，具有较强的溶解金属的能力，能携带活泼元素如 Hg、Sb、As、U 以及 Cu、Pb、Zn 等到适宜的孔隙、空洞中沉淀形成矿石堆积。一般认为，来源于地下水的热液对于地壳上部金属矿床的形成，具有重大的意义。在较高温的热流区（火山活动区、地热异常区、冷却中的侵入体附近、深部断裂带附近等）可发生冷渗流水被加热而成为热水溶液的现象。这种热液有更强的溶解力，能从岩石中浸出多种元素（包括 Cu、Pb、Zn 等），从而有助于成矿。

60 年代初期，对美国索尔顿湖地下热卤水和红海海底热卤水池的研究，提供了关于大气降水和海水在一定构造和异常的地热梯度影响下生成热卤水，并正在进行金属成矿堆积的实例，并为斑岩型矿床和黄铁矿型矿床的形成条件提供了对比的现代例证。

有人计算：若地下水对流圈直径为 50～100km，深 1～10km，流经围岩的溶液的铜浓度为 4.5×10^{-6}，时间为 1～2Ma 内，即足以形成类似日本和塞浦路斯那样规模的块状硫化物矿床。

地下水只有经过渗透、环流并与地质作用结合起来，才能发生质的变化，如盐度增加变成卤水（如油田水，含大量氯化物或 SO_4^{2-}、HCO_3^-），温度也升高则变为热卤水。试验表明，金属的溶解量与含盐度有关。温度上升，氯化物浓度增加，溶液中 pH 值降低，都能提高金属的溶解度。在酸性（pH＝2～4）和加有机酸的氯化物溶液中，硫化物的溶解度则更大。

地下水能变成含矿溶液并足以成矿，往往取决于它的流动能力。根据水动力学原理，一般认为：温差引起的水的密度变化，能促进地下水环流。盐度变化也是引起密度变化的因素之一。地形和地质条件的变化也可以引起水压差，促使环流的形成。当然，还可能有扩散 流的发生。

姜齐节等（1980）分热卤水为：①硫酸盐型火山热泉水（$SO_4^{2-}/Cl^- = 1.97 \sim 2.92$）；②高纯氯化物型卤水（$SO_4^{2-}/Cl^-$ 及 HCO_3^-/Cl^- 低于 0.01），包括深地层水、油田水和蒸发盐岩水等；③氯化物型卤水（SO_4^{2-}/Cl^- 一般低于 0.155）。他指出，重晶石是渗流热卤水成矿的重要成因标志，其硫同位素组成数据离散大，无明显塔式分布。

总之，地下热卤水是许多矿床，尤其是超大型矿床的重要成矿流体，如我国金顶、凡口铅锌矿床等。

5. 冷水溶液

指的是天水（大气降水或雨水）或地表水（海水、湖水、河水）。它对风化矿床和沉积矿床的形成起着极其重要的作用（从成矿元素的汲取、搬运到沉积），是热卤水、变质水的水源，可部分加入到岩浆水中。氢、氧同位素组成能较好地区分海水或大气降水与其他成矿流体。

6. 混合溶液

正如金属成矿物质的多来源一样，一个具体矿床的成矿溶液也可能是混合来源的。例如，覃功炯（1991）在研究云南金顶陆相红色碎屑岩建造中的超大型铅锌（天青石）矿床后，就提出该矿床成矿流体是含矿热卤水与地下水的混合流体。又如，一些与岩浆热液有关的矿床，其热液实际上是岩浆热液和其他热液的混合物。

硅酸盐熔体存在于宇宙陨石、上地幔的原始岩浆和硅铝质重熔混浆中。这些搬运成矿物质的介质在多数情况下是和矿质同源的，甚至是一个整体，母岩即围岩，对含矿岩浆与介质的研究不能分割。

八、矿质与介质的同源和异源

这里着重讨论矿质（相当于溶质）与介质（相当于“溶媒”）间的同源与异源问题。除宇宙源、幔源、重溶混浆源矿质与其硅酸盐熔体介质一般为同源外，大多数矿床的矿质与介质是异源的。对一些古老变质岩区的矿床（如铜、金），以前均认为矿质与介质同源于岩浆热液，近年来一些研究者随着研究方法的完善，认为矿质来自围岩，而成矿流体为岩浆热液或变质热液。至于循环热液形成的矿床，矿质与介质的异源更屡见不鲜。例如，相当部分过去认为是典型的岩浆低温热液的铅锌矿床（如密西西比），现被认为是与循环热液有关的典型异源矿床。它的 Pb 来自地下深部的老基底层，S 是生物硫，成矿流体是地下水循环热液，即具油田水性质的卤水，与蒸发岩层有关。加拿大 Pine Point 铅锌矿床是下降地下水把较新地层（200～275Ma）中的 Pb 带到深部泥盆纪地层中而成矿的，S 是非岩浆来源。我国辽宁关门山铅锌矿床中的 Pb 来源于古老基底（2100Ma），由地下水下渗热液（温度 100℃ 左右）淋滤出来，S 来自海水硫酸盐（涂光炽等，1984）。滇中砂岩铜矿的 Cu 来源于古老剥蚀区（远源），也来源于其周围的白垩系（近源），S 为生物硫，成矿流体为成岩期和改造期的硫酸盐型浅地层热卤水（冉崇英，1990）。多数研究者认为中国斑岩铜矿中的金属成矿物质来自幔源（也有人认为由矿源层提供），S 也来自幔源，而成矿流体是岩浆水和地下水的混合物。

第三节　矿质来源的判别标志及其研究方法

随着地球，尤其是地壳的演化，造山运动、岩浆活动、变质与沉积作用的循环往复，

成矿物质也不断地被调整、重新聚集，具有新生、再生或继承性，因此出现第一代、第二代 …… 第 n 代矿源。我们前面所讲的是第一代矿源，或称之为“初始矿源”、“本源”或“远源”，而最具找矿现实意义的问题是容矿岩层、岩体及其上覆或下伏地层是否提供矿质来源，这或许是“末代矿源”或“近源”。对诸多地质体有何标志判别其有无矿质来源呢？又采用何种有效方法研究矿质的来源呢？概括起来有以下 12 种。

一、成矿大地构造背景及其岩浆-沉积-变质建造

成矿大地构造背景及其岩浆-沉积-变质建造是控制矿质来源的根本，因而也是判别矿质来源首要的宏观标志。70 年代地球科学的特点是，板块构造学说继续支配着地质科学思想领域，当然矿床学亦不例外。现代板块学说将整个岩石圈（地壳）分为几个大板块。就其全球性质而言，又可以分为两类：即板块内部及板块交界处。板块内部都比较稳定，岩浆活动不甚发育，但其中也分布着众多的与岩浆活动有关的矿床，这可能与大陆裂谷或所谓“缓冲板块”边界缝有关。板块边缘地带则被认为是明显的活动带，其与许多矿床的关系尤为密切。板块构造活动带指的是两个板块的接触带，由于它具有不同的性质，所以不同类型活动带控制了不同类型的矿床及其物质来源。张秋生等（1981）提出了板块构造活动带与矿床类型及其矿质来源的分类(表4-4)。他将板块构造活动带划分为两大类

表 4-4　板块构造活动带与矿床类型（据张秋生等，1981）

矿床类型				代号	矿床的基本地质特征	矿物质来源	矿床实例
消亡带	安第斯型	边缘带	“安第斯”式拉科型铁矿床、“阿拉斯加”式筒状超镁铁质岩中铬铁矿床	I_a I_b	玄武岩、安山岩中喷溢、爆破式磁铁矿床，筒状超镁铁质岩中铬铁矿床	上地幔源 上地幔源	智利拉科 北美阿拉斯加
		内陆带	“科迪勒拉”式斑岩铜矿床、角砾岩筒中铜矿床	II_a II_b	浅成、超浅成小侵入体中细脉浸染型铜矿床，安山岩中电气石角砾岩筒群中铜矿床	地壳深部源 地壳深部源	加拿大科迪勒拉、美国亚利桑拉等地区，南美智利、秘鲁等
	岛弧型	边缘带	“日本黑矿”式多金属矿床、斑岩铜矿床、筒状超镁铁质岩中铬铁矿床	III_a III_b III_c	火山凝灰岩中的似层状多金属矿床、浅成小侵入体中铜矿床、拉斑玄武岩中超镁铁质岩筒中铬矿床	上地幔源 地壳深部源 上地幔源	日本、澳大利亚布干维尔岛等铜矿、北美阿拉斯加
		内陆带	“东南亚”式岩浆热液型钨、锡、萤石矿床，斑岩矿床	IV_a IV_b	与钙碱性系列长英质侵入岩有关的钨锡硫化物矿床、与浅成小侵入体有关的铜矿床	地壳深部源 地壳深部源	东南亚、泰国、马来西亚、印尼等东南亚
	阿尔卑斯型	边缘带	“蛇绿岩”式镁铁质、超镁铁质岩体中铬、镍、铜、金矿床	Ⅴ	混杂岩、蛇绿岩及中镁铁质、超镁铁质较小岩体中的铬、镍、铜、金矿床	上地幔源	中国西藏、巴基斯坦、伊朗、土耳其、阿尔巴尼亚等
		内陆带	“阿式”斑岩矿床	Ⅵ	安山岩、英安岩中浅成小侵入体中细脉浸染型铜矿	地壳深部源	罗马尼亚、伊朗、巴基斯坦等
扩张带（增添带）	大西洋型		“塞浦路斯岛”式块状硫化物矿床、“红海”式含矿热卤水	Ⅶ Ⅷ	产在蛇绿岩中，其中心部位有斜辉橄榄岩岩体。 深海渊中含矿卤水及金属软泥	上地幔源 上地幔源或地壳深部源	塞浦路斯岛 红海

（带）、四型和六个亚带。由表看出：在消亡带（俯冲带），无论是安第斯型、岛弧型还是阿尔卑斯型，它们的边缘带主要是上地幔矿质来源，而在其内陆带则是地壳深部源（即地壳重熔混浆源），在扩张带（增添带）大西洋型则幔源或壳源兼而有之。

Смирнов（1981）认为：内生金属矿床公认的矿质来源有三类，即壳下玄武岩原生源、地壳花岗岩同化源和非岩浆渗滤源。它们在全球不同构造中的分布与比例见图 4-1，在地壳发展过程中的演变见图 2-2。

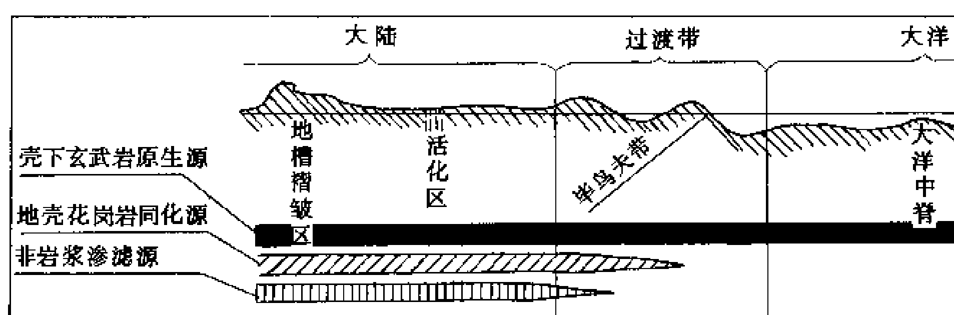


图 4-1　地壳全球性构造内生矿床物质的分布与比例

（据 Смирнов 等，1981）

不同大地构造单元的不同沉积（变质）建造中的矿床及其矿质来源亦有所不同。以国内外太古宙、元古宙层控铜-铅-锌矿床为例，产于优地槽的绿岩带或火山沉积建造中的矿床，主要是地幔来源的铜-锌或铜-铁；产于冒地槽中的细碎屑岩-碳酸盐岩建造中的铅-锌-银或铜矿床，多半是海底喷流物质或古老基底带来的矿质；地台区则碳酸盐岩更为发育，其 Pb、Zn、Ag、Cu 等矿质多从地层本身或下伏岩层中带来。到了显生宙，地壳演变及其沉积建造多样化，矿床类型及其矿质来源也变得更为复杂。朱上庆等（1988）提出了“标型矿床”的概念，它指的是“某一特定的地质构造背景下形成的某一类特征矿床”。他们认为：优地槽区（期）的标型层控矿床应是变细碧-角斑岩系中的黄铁矿型铜矿床；冒地槽区（期）的标型层控矿床应是复理石建造中的铜、铅、锌（银）矿床；地台区（期）的标型层控矿床应是碳酸盐岩建造中的铅、锌（硫）矿床；活化地台区（期）的标型层控矿床应是层控夕卡岩型铜、铁、硫矿床。一定的沉积建造也与某些矿质来源有密切关系。Смирнов（1981）对用板块构造学说来说明成矿特点及金属矿床成矿物质来源持怀疑态度，并从槽台观点分析了不同岩浆建造中的矿质来源。他认为，在地槽早期产生的含岩浆型铬铁矿矿床的橄榄岩建造、含岩浆型钛磁铁矿矿床的辉长岩建造、含夕卡岩型铁-铜矿床的斜长花岗岩建造和含黄铁矿型铜-铅-锌矿床的海底火山细碧-角斑岩建造，它们的矿源都是壳下玄武岩浆再生源；地槽中期的含夕卡岩型和热液型钨、钼矿床的花岗闪长岩建造和含伟晶岩型、钠长岩型、云英岩型和高温热液型锡、钨、锂、铍矿床的花岗岩建造，其矿质都是地壳花岗岩同化源；地槽晚期的小侵入体建造和安山-英安岩地面火山建造及与其有关的热液型有色、稀有、贵金属和放射性金属矿床，其矿质则有三类物质来源（即上述两类加非岩浆渗滤源）。与地台活化期的金伯利岩建造、超镁铁质碱性岩建造、暗色岩建造、碱性岩建造有关的矿床的矿质来自壳下玄武岩原生源，而非岩浆型层状铜、铅、锌、重晶石、萤石矿床的渗滤源。

二、岩浆岩成矿专属性

镁铁质岩、超镁铁质岩和酸性岩的成矿专属性均表现明显，即一定的岩类与一定的矿床及其物质来源有关。众所周知，S 型花岗岩为锡、铌、钽、钨矿床，I 型花岗岩为斑岩铜、钼矿床及夕卡岩铁、铜矿床的矿质来源。1982 年，徐克勤等著文指出，华南陆壳改造型与过渡性地壳同熔型花岗岩类分别以钨、锡、铍、铌、钽、稀土和斑岩型铜、钼及其他铁、铜矿床为特征，即 W、Sn、Ta 等来自陆壳改造型，Cu、Mo、Fe 等来自过渡性地壳同熔型，而 ΣCe、Nb 等来自幔源花岗岩（表 4-5）。涂光炽（1981）❶ 认为，S 型相当于壳源，I 型为壳幔源（上地幔物质占 70%），还应加富碱花岗岩类。后者主要提供 Sn、Nb 矿质。他还指出，在我国只有花岗岩类一些小岩体或岩株侵入到碳酸盐地层时，才可能有矿化的分带。一般大的花岗岩体除和稀土、铀矿化有关外，与其他金属矿化关系不大。而小的花岗岩体则主要和钨、锡、铌、钽矿化直接有关，这主要受岩体分异情况所决定，受挥发分的富集情况所影响。一个有多次花岗岩浆活动的地区，钨、锡、铅、锌等多种矿化总是与最晚一次花岗岩浆作用有关。应注意斑岩中除铜、钼外的钨、锡、铌、钽等多型矿床。这些见解对我们判别矿源十分重要。

表 4-5 地壳发育程度与花岗岩类型及成矿（据徐克勤等，1982）

地壳发育程度	花岗岩类型	成矿特征
成熟	陆壳改造型	W、Sn、Ta 等
中等	过渡性地壳同熔型	Fe、Cu、Mo 等
低级	幔源型	ΣCe、Nb 等

三、地层岩性

在特定的环境下，一定岩性地层的成矿元素高本底是有关层控矿床的重要矿质来源。即所谓矿源层。因而，用元素地球化学方法查明矿源层，是层控矿床研究的重要内容之一。赵振华总结我国层控矿床控矿地层在元素含量上有五大特点：①绝大多数控矿层的成矿元素含量都很高，构成矿源层（有些矿床的矿源层是含矿层的下伏地层，有些矿床成矿物质由上覆地层淋滤而来）；②矿源层中很少是单一元素，而往往是多种元素，如 Pb、Zn、Cu、Hg、As、Au、Sb 等含量都高，这就决定了我国层控矿床元素组合的多样性（同时可以利用元素组合作为探索矿质来源、矿床成因或找矿的标志）；③控矿地层周围的老地层也往往具有较高的成矿元素背景（即矿源层成矿物质的陆源）；④一些层控矿床在矿体附近围岩中出现成矿元素的负异常（低于区域背景值），这反映成矿作用过程中，围岩中成矿元素发生了迁移，向矿体集中；⑤控矿地层中有机碳含量一般较高，常出现碳沥青和碳质物（涂光炽等，1984）。

四、蚀变

矿质往往是在溶液与矿源层（岩）相互作用过程中被活化、迁移的。因此，在矿源层（岩）中就可能形成蚀变和新的矿物组合，如钾长石的粘土化、镁铁硅酸盐矿物绿泥石化

❶ 涂光炽，1981，在昆明工学院讲课资料。

等。因此，研究热液蚀变过程中矿源层（岩）中载体矿物的分解过程及其中成矿组分的活化转移机理，是认识矿质来源的重要途径。酸性岩的自交代作用析出稀有元素，中基性岩自交代作用析出 Fe，这些在南岭、华东和太行地区已有研究。矿床的蚀变矿化型式与围岩性质的依赖关系也是探索矿质来源的有效方法。如斑岩铜矿，无论产在什么围岩中，几乎都具有相同的蚀变分带和类似的空间模式，说明其成矿物质并不依赖于围岩性质，而主要是深部来源的。

五、导矿构造

岩浆矿液的活动与一定的构造条件有关。一些矿床和成矿带受全球规模的深大断裂带控制。如控制环太平洋的斑岩铜矿成矿带，以及较小规模的长江中下游铁、铜成矿带的深断裂已切入上地幔，它使地幔物质上升到地壳浅部形成矿床。近年来，人们普遍重视同生构造对形成超大型矿床的作用，认为同生构造是持续不断供给矿液的重要通道。在 Olympic Dam、白云鄂博、凡口、厂坝、金顶等超大型矿床中都发现了同生构造。

六、标型矿物

包括矿物的物理性质、微量元素含量与组合等。如磁铁矿中 V、Ti 含量高，一般是岩浆成因的标志。一些矿物形成的特殊的物理化学条件也可以指示其形成环境。如金刚石要在几万个大气压和一千多度的高温下才能形成，说明金刚石是深源的。周世涛（1990）在我国首次运用离子探针和指纹矿物概念研究了康滇地轴晋宁期花岗岩中磷灰石、锆石、黑云母单颗粒矿物的 Pb、Rb-Sr 年龄及稀土组成、微量元素与挥发分特征，认为峨山花岗岩具幔源，姚兴村花岗岩具壳源特征；新村的肉红色花岗岩 C/O 值比灰白色花岗岩的低，反映前者可能是在较氧化、后者是在较还原的成岩环境下生成的。对白云鄂博矿床标型矿物锆石进行详细研究后，分出了磨圆锆石、针柱状锆石和四方双锥状锆石三种成因类型，前一种属陆源碎屑成因，其特征与古元古代古陆沉积变质岩系中的锆石相似；针柱状锆石是花岗岩与矿区地层的接触交代产物；而四方锥状锆石又可分出两个亚类，一类与酸性岩浆派生的热液交代作用有关，另一类与碱性岩浆派生的热液交代作用有关，从而指示了物质的不同来源。曾玖吾等对该区的另一标型矿物——磁铁矿进行了微量元素（A-T-M）的判别分析，同样也分出了三个类型的磁铁矿：第一种具沉积变质特征，是铁矿石的主体；第二种与热液作用有关；第三种与花岗岩同白云岩的接触交代作用有关（中国科学院地球化学研究所，1988）。

七、矿物包裹体特征

利用矿物流体包裹体的类型、温度、盐度和成分资料能判别矿质的可能来源。例如，玻璃包裹体的出现，反映其原始“溶液”是富含 SiO_2 的岩浆，即来源于某些岩浆岩或月岩、陨石。纯液体包裹体通常存在于低温热液中。温度的高低直接反映了成岩成矿环境。根据温度等值线图还可分析矿液流向。盐度数值是判别卤水的标志，结合成分分析可以确定卤水类型及其来源。例如，硫酸盐型或碳酸盐型卤水在地层中比氯化物型为浅。分析包裹体水的氢、氧同位素更能判识水的来源（海水、大气降水、岩浆水、变质水、建造水等）。卢焕章等（1987）研究我国沉积改造层控矿床包裹体特征后将其与密西西比型层控矿床进行了对比，发现二者的温度、盐度、密度、成分等均有所不同，认为前者的 HCO_3^-、Ca^{2+} 高，来源于碳酸盐岩地层，后者 Cl^-、Na^+ 高，来源于油田卤水，前者是大气降水演化而来的热卤水。

八、成矿元素丰度

通常把某一地区成矿元素值较高的岩石或地层视为可能的矿源岩或矿源层。如东川式铜矿下伏因民紫色层含 Cu $1300\times10^{-6}\sim1920\times10^{-6}$，易门狮山紫色层含 Cu 228×10^{-6}，过渡层为 294×10^{-6}，黑色层为 279×10^{-6}，高于地壳丰度值数倍至数十倍，可视为矿源层（冉崇英，1989）。但要注意，这种区域背景值的确定必须是远离矿区以外的不受矿化干扰的样品。同时还应注意："高含量成矿元素并不是矿源层（岩）的唯一重要标志，同样重要或甚至更重要的标志是这些元素的赋存状态"（涂光炽等，1988）。"遗憾的是，关于矿源岩中成矿元素赋存状态的研究无论是在国内还是在国外均十分薄弱……，基本上处于空白状态"，"估计 Hg、Sb、As、Cu、Pb、Zn 等在矿源岩中大致呈细分散状，并以被吸附微粒矿物或类质同象形式存在"。冉崇英（1989）采用 R 型聚类分析方法按相关系数对东川—易门一带的微量元素与常量元素间可能存在的状况作了解释（表 4-6）。解释的一般原则是：微量元素之间存在正相关（相关系数 0～1），说明它们有伴生关系；微量元素与常量元素间存在正相关，则据元素的性质、岩石矿物类别，判别出类质同象、吸附或其他存在形式；元素间的负相关（相关系数 0～－1）一般判别为负消长关系，并尽可能结合正相关情况讨论元素的可能存在状态。以上解释仍然属于推断性质，直接查定元素赋存状态的方法，还不太成熟。一般是采取岩石样品作人工重砂，经过浸泡、捣碎、重液分离，在双筒镜下挑选单矿物，以检查成矿元素在某单矿物中的含量。如果没有独立矿物，则可能是以吸附状态存在的，这就要通过电渗析，看能否在粘土中析出成矿元素。例如，目前对 Ni、V、Co、Cu 等可以用卟啉分析出来，然后进行光谱测定。对微区可能存在的微细矿物也可以用电子探针测试其形态与含量。

表 4-6　东川、易门铜矿化学元素相关分析结果（据冉崇英，1989）

矿区	相关系数	元素间相关性	解　释	矿区	相关系数	元素间相关性	解　释
东川铜矿微量元素	0.80	La、Y、(Mo)	伴生	东川铜矿常量与微量元素	0.83	Ag、Pb-$C_{有机}$	有机质吸附
	0.56	Cr、B、V、Nb	伴生		0.76	Sn、Mo-Fe_2O_3	铁氧化物吸附
	0.54	Sn、Pb、Ni	伴生		0.81	Cu-FeO	黄铁矿载负
	0.49	Ag、Bi、Cu-$C_{有机}$	有机质吸附		0.57	SiO_2、Al_2O_3	细碎屑岩
	−0.30	上述亲石、亲铜元素	负消长		0.62	CaO、MgO、MnO	碳酸盐岩
易门铜矿微量元素	0.34	Ag、Bi、Pb、Zn、Mo	伴生	易门铜矿常量与微量元素	0.92	Ag、Pb-$C_{有机}$	有机质吸附
	0.32	Cu-$C_{有机}$	有机质吸附		0.71	Ag、Pb、Mo-MgO(+CaO)、$C_{有机}$	有机质、重碳酸盐吸附
	0.50	Ni、Co	伴生		0.71	Cu-S	细分散铜硫化物
	0.54	Zr、Ti、Cr、V、Be	伴生		0.49	B-Al_2O_3、SiO_2、Fe_2O_3	硅质、铁氧化物、粘土吸附
		B、La、Y、Nb、Sr			0.23	Ba-MnO	氧化锰吸附
	−0.48	上述亲石、亲铜元素	负消长		−0.70	上述亲石、亲铜元素	负消长

九、微量元素

对比矿石中的微量元素组合和可能的矿源岩中的微量元素组合，或利用两者中某些微

量元素对含量之比值，可以判别矿质的来源。此外，还可以对微量元素含量进行相关分析或判别分析，以确定其组合并进行对比。例如对南非砾岩金矿，利用碎屑状黄铁矿中某些元素含量与组合同绿岩带中黄铁矿的微量元素特征的相似性推断绿岩带是 Au 的矿源岩。杨敏之（见朱上庆等，1988）对八家子矿床的矿石类型、含矿白云岩、泥质白云岩和各种花岗岩中的 Au、Ag、Pb、Zn……等 20 多种痕量元素进行了相关分析与判别分析，证明痕量元素有两类组合：①Mn、B、Mg、Ba、Sr、Pb、Ag、Cd、Se、Te 组合；②W、Bi、Mo、Cu、As、Sb、Ni、Zn、Au 组合。前者来源于长城系高于庄组，后者与中生代碱性花岗岩有关。冉崇英（1989）研究东川-易门式铜矿后将地层与矿床中的微量元素分为三类，即亲石元素 Be、Ba、Cr、Sr、Y、Nb、Ba、La，亲铁元素 Co、Ni、Mo 和亲铜元素 Cu、Ag、Zn、Ga、Sn、Pb、Bi（图 4-2）；并将不同地层和矿床中的富集元素（富集系数大于 2 者），按时间顺序分别以 1、2、3、4 表示。该图表明，Cu、Ag、Sn、Pb、Mo 等亲铜（硫）元素在各地层与矿床中均富集，说明含矿地层及下伏层（因民组、落雪组与狮山段）是矿源层。它们在不同时期的地层与矿床中的继承性十分明显。

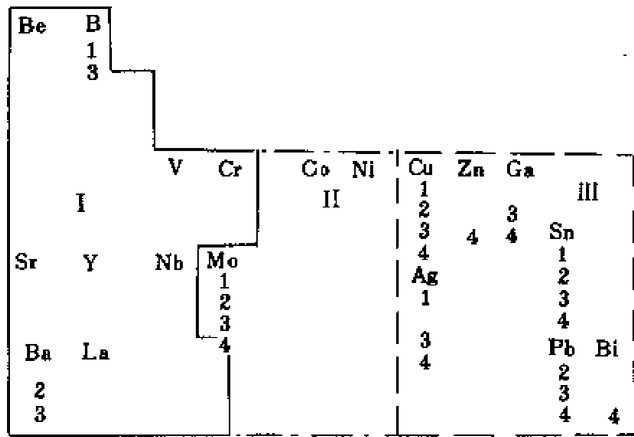


图 4-2 易门、东川微量元素在地层与矿床中的分布

（据冉崇英，1989）

Ⅰ—亲石元素；Ⅱ—亲铁元素；Ⅲ—亲铜元素。1—因民、落雪组中的富集元素；2—因民、落雪矿床中的富集元素；3—狮山段中的富集元素；4—狮山、凤山矿床中的富集元素

利用某些“指纹”微量元素的含量及元素对的比值来探讨成矿物质来源和矿床成因以至找矿标志是颇有意义的研究工作，最常见者如黄铁矿中的 Co、Ni、Se 含量和 Co/Ni 与 S/Se 比值的应用。研究表明，Co^{2+}、Ni^{2+} 在黄铁矿中代替 Fe^{2+}。FeS_2 与 CoS_2 可形成连续固溶体，而与 NiS_2 则形成不连续固溶体。在岩浆分异过程中，Ni 易进入固相，而 Co 则富集于残余热液中。因此，Co/Ni 大于 1，指示矿质可能来自岩浆或火山热液；Co/Ni 小于 1，则可能来自沉积岩。Se 在黄铁矿中部分代替 S，在岩浆分异过程中逐渐富集于残余液相中。而在表生条件下 Se 比较稳定，不易被地表水或地下水溶解搬运，所以在沉积环境中 Se 含量很低（在碱性氧化环境中，可呈硒酸根 $[SeO_4]^{2-}$ 离子溶解于水）。但也有例外，在生物作用下，Se 可被植物富集，所以黑色页岩型黄铁矿中 Se 高度富集。一般情况下，S/Se 比值较小（常小于 15000，Se 含量在 20×10^{-6}以上），指示矿质可能来自与内生作用有关的热液。相反，S/Se 较高（常大于 30000，Se 含量在 $0.5\times10^{-6}\sim20\times10^{-6}$）

则指示可能来自沉积岩。黄铁矿中的 Au、Ag、Cu、Ge、Ga、Cd 等的指示意义也是值得研究的。还有人用 Sr/Ba、Sr/Ca、Rb/K、V/Ni 等比值或 B、F、Cl 等含量来探索不同沉积相的物源。

十、稀土元素

利用稀土元素研究成矿物质来源是一项开拓性的、有广阔前途的工作，特别是随着测试灵敏度与精确度的提高、Sm-Nd 等同位素的开展，更显示出稀土元素在这方面的潜力与应用前景。常用的研究方法有稀土配分模式、异常系数、元素对（组）比值、三角图解法，尤其前二者应用更广泛。

利用配分模式与参数特征分析成矿物质来源已有不少实例。杨敏之（见朱上庆等，1988）研究了冀、辽层控铅锌矿床后认为有三种配分模式：①壳源型　富轻稀土元素，配分模式为平缓阶梯式曲线（如高板河）；②混合型　除富轻稀土外，重稀土偏高，为平缓型配分（如八家子）；③深源型　富重稀土，δEu 为富集型（如榛子沟）。张治中（见朱上庆等，1988）经研究发现东川铜矿因民组火山岩与层状铜矿石的稀土总量、轻稀土与重稀土比值（$\sum$LREE/$\sum$HREE）、La/Yb、Eu/Sm、Pr/Sm、La/Sm 等参数均相似，而与白云岩紫色层差别较大（表 4-7），因而认为成矿与火山作用有关。同时，他还指出，含铜建造稀土配分模式为富集型，分馏特点与大陆碱性玄武岩相当，并可与肯尼亚裂谷中玄武岩（形成于元古宙裂陷槽中）的稀土配分模式进行对比。

表 4-7　东川铜矿稀土参数特征（据朱上庆等，1988）

样品(件)	$\sum$REE	$\sum$LREE/$\sum$HREE	La/Yb	Eu/Sm	Pr/Sm	La/Sm
层状矿石(5)	129.11	5.02	10.09	0.33	1.54	4.40
紫色白云岩(4)	87.88	3.43	5.02	0.34	1.40	3.84
火山岩(10)	110.14	5.09	11.43	0.34	1.53	4.35

关于岩浆岩及岩浆源矿质的稀土元素组成特征，赵振华（1985）[❶] 曾作过较为系统的论述。他指出：我国华南花岗岩化形成的花岗岩 Eu 异常不明显，REE 模式为一平滑曲线，而重熔形成的花岗岩则 Eu 异常十分明显。他还指出：[❷] 华南与稀有、有色金属有关的花岗岩，其稀土组成特点是稀土总量低（富钽花岗岩最低，岩体顶部急剧下降），相对富重稀土，$(La/Yb)_N$ 约等于 1，Eu 强烈亏损（呈极明显负异常），δEu 值一般小于 0.20；而不含矿的黑云母花岗岩的特点则是富轻稀土，向右倾斜，具中等 Eu 异常。以上表明稀土模式可判别稀有、有色金属矿床的矿质来源于何种花岗岩。这种分布模式与我国新疆、加拿大的稀有金属伟晶岩、伟晶花岗岩，蒙古翁戈岩，美国犹他州黄玉流纹岩均相似，反映它们是花岗岩浆源高度分异的产物。

赵振华（见王中刚等，1989）“关于地球形成和演化过程中的稀土元素”一文，对于我们探讨地壳不同圈层（地幔、上地壳、下地壳）、不同构造单元（地槽、地台、俯冲带等）、不同时期（太古宙、太古宙后）的矿质来源颇有意义。文中指出，地幔的不均一性

❶ 赵振华，1985，稀土元素地球化学特征及其在岩石和矿床成因研究中的应用。

❷ 赵振华，1985，成矿作用过程中的稀土元素。

导致来自地幔各种岩浆岩的稀土元素组成有明显差异：二辉橄榄岩包体强烈亏损轻稀土，洋中脊拉斑玄武岩轻稀土亏损程度略小，而海岛碱性玄武岩和拉斑玄武岩则强烈富集轻稀土。在从优地槽向地台演化的过程中，稀土元素在沉积岩中的再分配加强，轻稀土含量增加。板块俯冲愈深，地幔交代作用愈完全，稀土元素愈富集，故岛弧系列岩浆岩（即从拉斑玄武岩→高铝玄武岩→碱性玄武岩）愈富集不相容大离子亲石元素轻稀土，而洋中脊玄武岩则相对亏损这些元素。涂光炽等（1985）详细地讨论过我国前寒武纪稀土矿化的演化问题，指出太古宙大气中 CO_2 含量高，海水中碳酸盐或磷酸盐难于大量沉淀，稀土元素主要以类质同象形式置换 Ca^{2+} 而进入碳酸盐中，或者形成独立的稀土碳酸盐或磷酸盐矿物；只有到元古宙，在大气中 CO_2 含量降低后的偏碱、氧化环境中磷酸盐、碳酸盐才大量沉淀，以至形成不少稀土矿床（与含铁建造共生，如中国、南澳大利亚）。可见，稀土矿化具明显的“时控”性，元古宙是稀土元素大量堆积（成矿）的高峰期。Taylor 等（见王中刚等，1989）也认为太古宙沉积岩中的轻稀土明显亏损、Eu 相对富集，与现代岛弧火山岩的配分模式形态相似，而与太古宙后沉积岩的稀土组成富轻稀土 、铕亏损的特征迥然不同，即太古宙和元古宙的分界附近（2500Ma）是稀土元素地球化学参数发生大变动的时期。在 2500Ma 前，稀土总量在 100×10^{-6}左右，此后逐渐增加到 200×10^{-6}；轻稀土与重稀土比值从 7 增至 10 左右，La/Yb 比值从 10 增至 15 左右，而 δEu 则从 1（无亏损）降至 0.60 左右（Eu 明显亏损）。

十一、同位素组成

利用同位素组成特征来研究与判别矿质来源被认为是一种好的方法。它分两个方面：一是利用特征值，如 $\delta^{18}O$ 值、δD 值、$\delta^{13}C$ 值、$\delta^{34}S$ 值、μ（$^{238}U/^{204}Pb$）、$^{87}Sr/^{86}Sr$、Pb-Pb 等示迹追溯有关成矿流体或矿质的来源；二是测年，如利用 K-Ar、Rb-Sr、Sm-Nd、U-Th-Pb、Pb-Pb 等法测定年代，以推测矿质的来源或其经历的地质事件。

（一）氢、氧、碳同位素组成

近年来，根据氢、氧、碳同位素组成特征值来确定成矿流体类型与来源，特别是其中水的性质与来源的方法的应用日益广泛并取得较好成效。成矿流体按其成因与来源可分为雨水（大气降水）、海水、原生水（建造水、封存水）、变质水、原生岩浆水（幔源）、混合岩浆水。它们的 δD（SMOW）值、$\delta^{18}O$（SMOW）值、$\delta^{34}S$（CDT）值、$\delta^{13}C$（PDB）值（‰）变化范围参见表 4-8。应当注意：①对同一成矿流体（溶液、水），各家所发表的同位素值变化范围不尽相同；②不同流体的同位素值域常具一段重叠（相同）的变化区间，若测定值落在此区间，则数据具多解性。因此，只有结合宏观地质等其他特征来作解

表 4-8　已知含矿流体类型和其同位素变化范围（据朱上庆等，1988）

类　型	δD（‰）（SMOW）	$\delta^{18}O$（‰）（SMOW）	$\delta^{34}S$（‰）（CDT）	$\delta^{13}C$（‰）（PDB）
雨水溶液	−160～−40	−17～5	5～12	−6～−5
海水溶液	−20～10	−2～3	15～30	−6～0
原生水溶液	−35～−5	−3～6	10～15	
变质水溶液	−120～−20	4～25	−20～22	−16～−1
原生岩浆水流体	−100～−30	6～9	−3～5	−8.5～−4
混合岩浆水流体	−90～−40	5.0～10.5	−3～12	−9.5～−4

释才较为合理。使用 $\delta^{18}O$-δD 图解，一定程度上避免了单独使用 $\delta^{18}O$ 值或 δD 值的重叠与多解性，但该图的数据基础及其所划区域的准确性是值得进一步研究的。还须强调的是研究成矿流体来源的样品必须是代表某成矿期（或阶段）的矿石（通常用共生脉石矿物测定其包裹体水的同位素值）。测定值必须采用或换算为国际通用标准（表 4-8）。测定对象若为矿物，则其测定值要用矿物-水平衡公式（矿物-水间氧同位素分馏系数与温度之间的关系）换算为成矿流体的值。

（二）硫同位素

硫有四种同位素（^{32}S、^{33}S、^{34}S、^{36}S），其中 ^{32}S 和 ^{34}S 所占比例大于 99%，因此，常用 $^{32}S/^{34}S$ 或 $\delta^{34}S$ 值来描述地质体的硫同位素特征。

如果不同类型地质体的硫同位素变化范围存在一段重叠区间，则此区间数据具多解性。地质作用的多样性和硫同位素分馏作用的复杂性，也会给数据的解释带来困难。所以，对于如何用硫同位素分馏理论来解释硫化物中硫的来源的问题还存在着分歧，尽管如此，运用现有理论及通过类比相似矿床相近硫同位素组成特征来探讨硫源仍不无益处。事实证明：火成来源的 $\delta^{34}S$‰值域窄，中值趋近于零；多数沉积硫化物矿床的 $\delta^{34}S$‰值域宽；生物成因硫的 $\delta^{34}S$‰值倾向负值，且变化较大。

陈好寿、冉崇英等（1992）研究康滇地轴铜矿床硫同位素组成后，发现了如下规律。①古元古代大红山式火山岩型铜铁矿床产于优地槽环境，$\delta^{34}S$‰值为 -3.4～12.4（大红山）与 -5.9～4.9（拉拉厂），众值分别为 -3～10 与 0～4，以正值为主，值域较窄，硫的主要来源是海水硫酸盐的还原硫，并有火山喷发的地幔硫。②中元古代东川-易门式白云岩型铜矿床产于裂陷槽环境，$\delta^{34}S$‰值为 -10～19.5，变化范围大些，但峰值亦集中在 0～8，且 $\delta^{34}S_{Py}<\delta^{34}S_{Cp}$，$\delta^{34}S_{Bn}<\delta^{34}S_{Cc}$，表明形成矿物的反应均为处于不平衡条件下的单向反应，硫同位素经历了不可逆分馏过程，也反映了硫酸盐还原作用的存在。改造矿床与成岩矿床的硫同位素组成特征基本相似（略有均一化），反映二者是同源的，都是以海水硫酸盐为主，可能有部分火山地幔硫。③新元古代烂泥坪式砂砾岩-白云岩型矿床产于后造山裂谷环境，$\delta^{34}S$‰值为 6.2～19.5（一个为 -1.5），变化较大，富集 ^{34}S，硫来自海水硫酸盐的还原作用，属沉积硫无疑。中生代大姚-牟定式砂岩铜矿形成于陆相环境，$\delta^{34}S$‰值为 -28.7～2.4，变化大，以负值为主或全为负值（六苴），富集轻硫同位素。与元古宙铜矿截然不同，其沉积成硫环境为开放系统（元古宙成硫环境为封闭系统），硫的湖相或生物成因特别明显。由此可见，本区铜矿随着地壳的演化及环境的变迁，硫的来源由以海水硫酸盐为主演变为以生物硫为主，火山作用带来的幔源硫逐渐减少。元古宙硫源继承性较明显（图 4-3）。

（三）铅、锶同位素

铅有四个稳定同位素，即 ^{204}Pb、^{206}Pb、^{207}Pb 和 ^{208}Pb。除 ^{204}Pb 是非放射成因的外，其余三个分别是（或部分是）^{238}U、^{235}U 和 ^{232}Th 经过一系列放射衰变而产生的最终产物。自然界的任何形式、任何来源的铅都是这几种铅同位素的混合物。通常用 $^{206}Pb/^{204}Pb$、$^{207}Pb/^{204}Pb$ 和 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 的比值来反映放射铅的增长情况。因其增长量是时间的函数，其演化与源区特征有关，故可以利用铅同位素年代学或某些比值参数来研究物质来源。

铅同位素测定年代有两种方法，即 U-Th-Pb 法和普通铅法。前者测定的是 U、Th 矿物中放射性成因铅的积累，研究母体与子体间同位素的变化关系；后者测定的是普通铅的

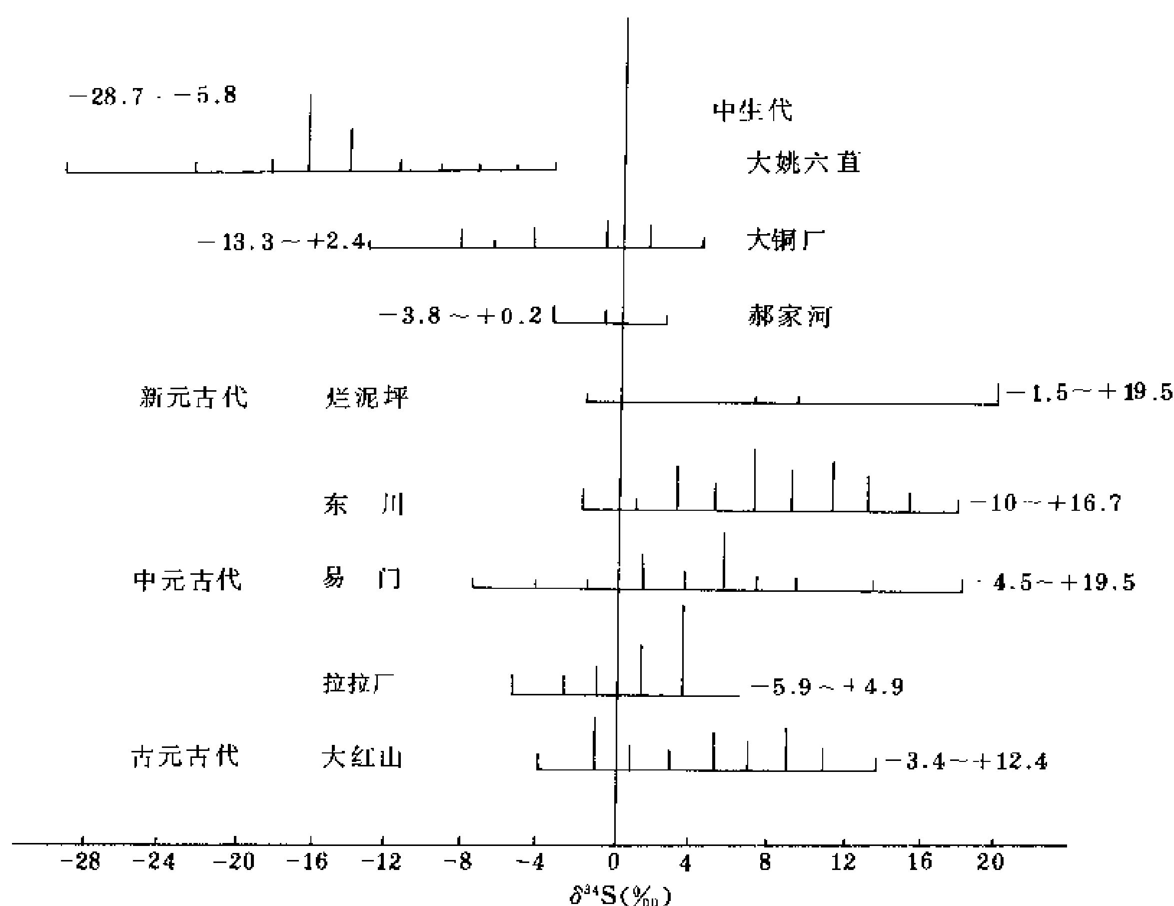


图 4-3　康滇地轴层控铜矿床硫同位素组成对比图

正常的增长，研究子体同位素积累比例。普通铅法的主要优点有以下 3 个。①测定对象广泛。不但能测定全岩或长石、方铅矿等矿物，而且能测定黄铜矿等一切硫化物。这对于研究金属矿床的年龄，对比其物质来源，具有莫大的优越性。②应用广泛。不但能计时，而且可用某些比值参数来判断物质来源。③样品易采、易选，测定技术相对简单。只测铅同位素比值，不要求测铅的含量或测 U、Th 含量及其同位素组成，因而经济快速。所以，在矿床物质来源研究中，我们更推崇普通铅法。但是，对普通铅年龄的应用和解释应持慎重态度，必须结合地质情况合理判定，因获得的年龄不尽是成矿时代，往往是来源物质年龄，抑或是后期地质作用的时间。对于一些多来源、多时期形成的矿床（例如层控或沉积-改造矿床），在同一矿床中，出现不同样品用同一模式可计算出不同年龄或同位素组成变化多端的现象是很自然的。大量研究表明：铅同位素组成具线性关系时，获得的年龄是多阶段年龄或是来源不同（μ 值不同）的铅混合的结果；铅同位素变化无线性关系时，其中最大模式年龄代表矿体最初同生沉积时间，偏低的年龄则是沉积后改造过程中混入一定放射成因铅的结果。少数矿床最大年龄是来源物质年龄（比围岩时代老）。当然，也有低于围岩的年龄，可能反映了上覆年轻地层铅来源。陈好寿、冉崇英等（1992）用铅、锶同位

素测年法研究了康滇地轴地壳演化与铜矿成矿历史（图 4-4），发现年谱峰值反映了各类层控铜矿的成矿时代、矿质来源与所经历的地质事件。

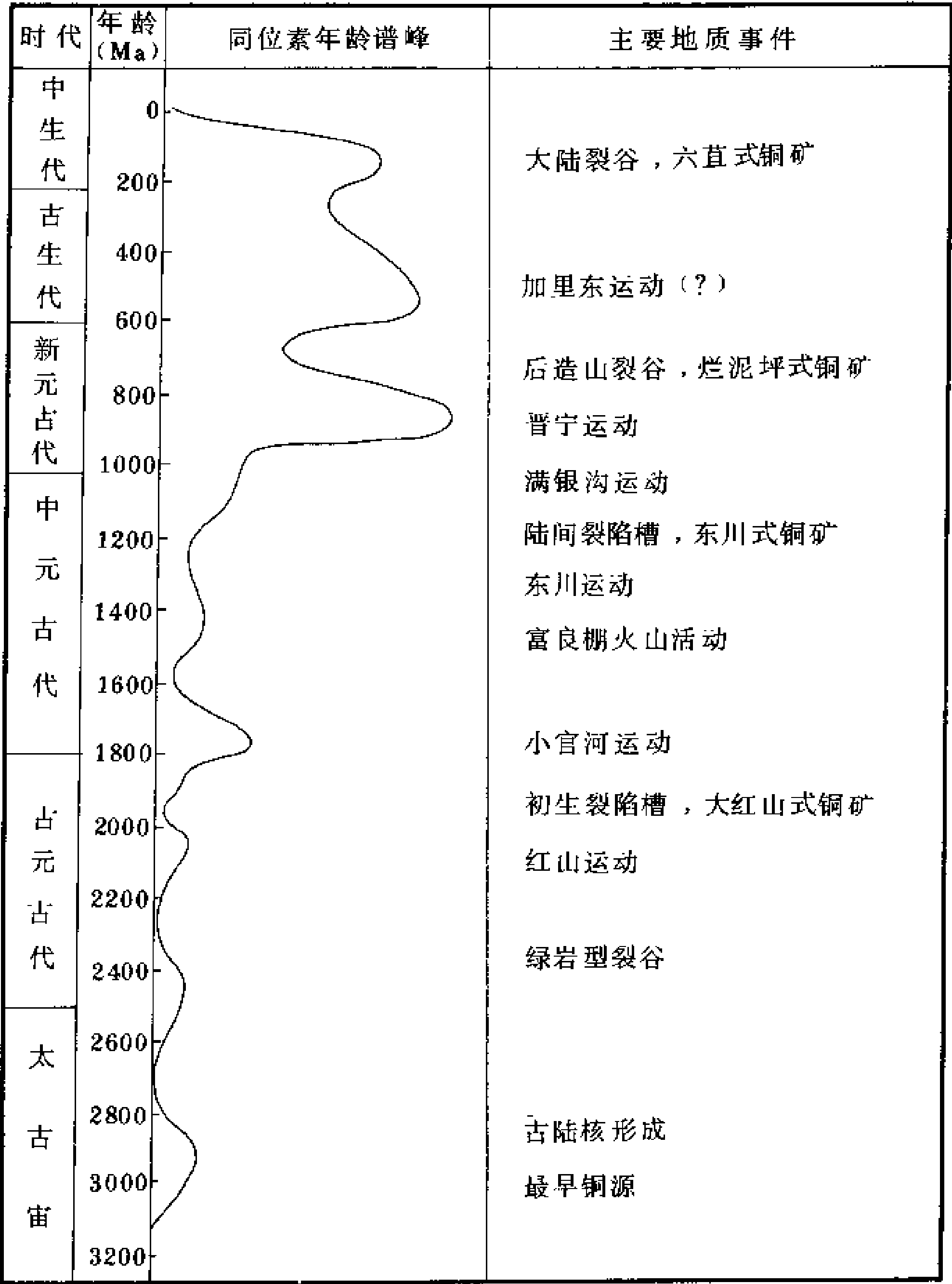


图 4-4 康滇地轴同位素年谱峰与地壳运动和铜矿的关系
（陈好寿、冉崇英，1992）

利用铅同位素 $^{207}Pb/^{204}Pb$ 比值或 μ 值（$^{238}U/^{204}Pb$）及 ω 值（$^{232}Th/^{204}Pb$）或 κ 值（Th/U）的大小可示踪成矿物质的最初来源（幔源、壳源及其混合来源）。一般认为，具高 μ 值的铅来自上地壳，具低 μ 值的铅来自下地壳或上地幔。高低是相对正常铅演化曲

线而言的。落在该曲线上的铅过去都认为是地幔铅（斯坦顿、拉塞尔等，1959）[❶]，现在有的人认为是壳幔混合铅（卡明，1975）或平均地壳铅（斯塔西，1975），多伊（1974）等则认为可能是深海沉积物的铅随板块俯冲到岛弧下面经广泛混合而形成的。多伊和扎特曼（1979）作出了上地壳铅、造山带（岛弧）铅、下地壳铅和地幔铅的平均增长曲线模式，这对用铅同位素组成追踪铅源及其他金属来源是很有用的。陈好寿、冉崇英等（1992）应用该模式分析了大红山铜矿铅同位素组成，发现其岩石铅和矿石铅样品点大部分落在Ⅰ曲线（岛弧铅演化曲线）（CR与SK线间）附近，个别样品在M曲线（地幔铅演化线）或U曲线（上地壳铅演化线）附近，即以壳幔混合源为主（图4-5）。他们还对比了康滇地轴不同时代层控铜矿床的 μ 值（图4-6），发现古元古代大红山-拉拉厂式铜矿和中元古代东川-易门式铜矿 μ 值变化大（分别为5～90和8.3～38），反映以壳幔混合源

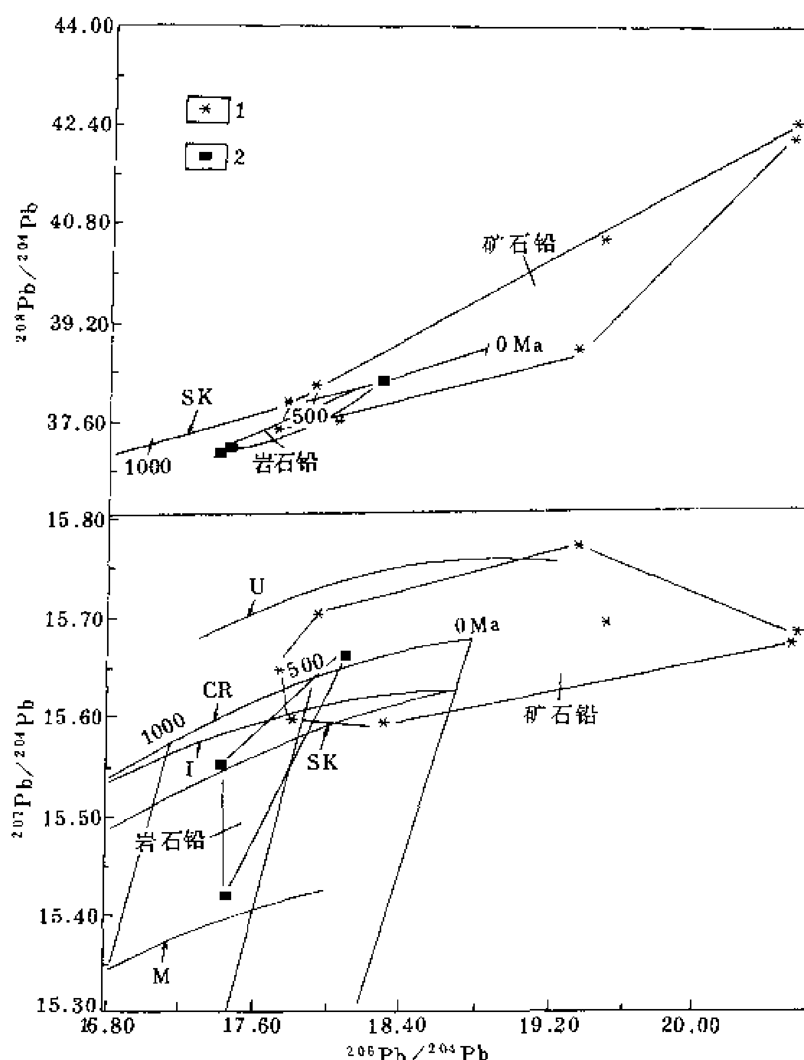


图4-5　大红山铜矿铅同位素组成

（$^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 和 $^{208}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 坐标图）

U—上地壳铅演化曲线；Ⅰ—岛弧铅演化曲线；M—地幔铅演化曲线；CR—Cumming-Richards 开放体系演化曲线；SK—Stacey Kramers 两阶段演化曲线。1—硫化物；2—全岩

❶　转引自陈好寿、冉崇英等（1992）。

为主，带有幔源与壳源，即来源复杂；新元古代烂泥坪铜矿及中生代大姚-牟定铜矿 μ 值集中在 9.39～10.15 与 9.31～9.85 之间，反映以壳源混合源为主，略带上地壳源。总体上看，四类铜矿 μ 的峰值多在 9.2～9.8 区间，以壳幔混合源为主，继承性十分明显；由老到新，物质演化从复杂到单一，由带幔源到带上地壳源（图 4-8）。

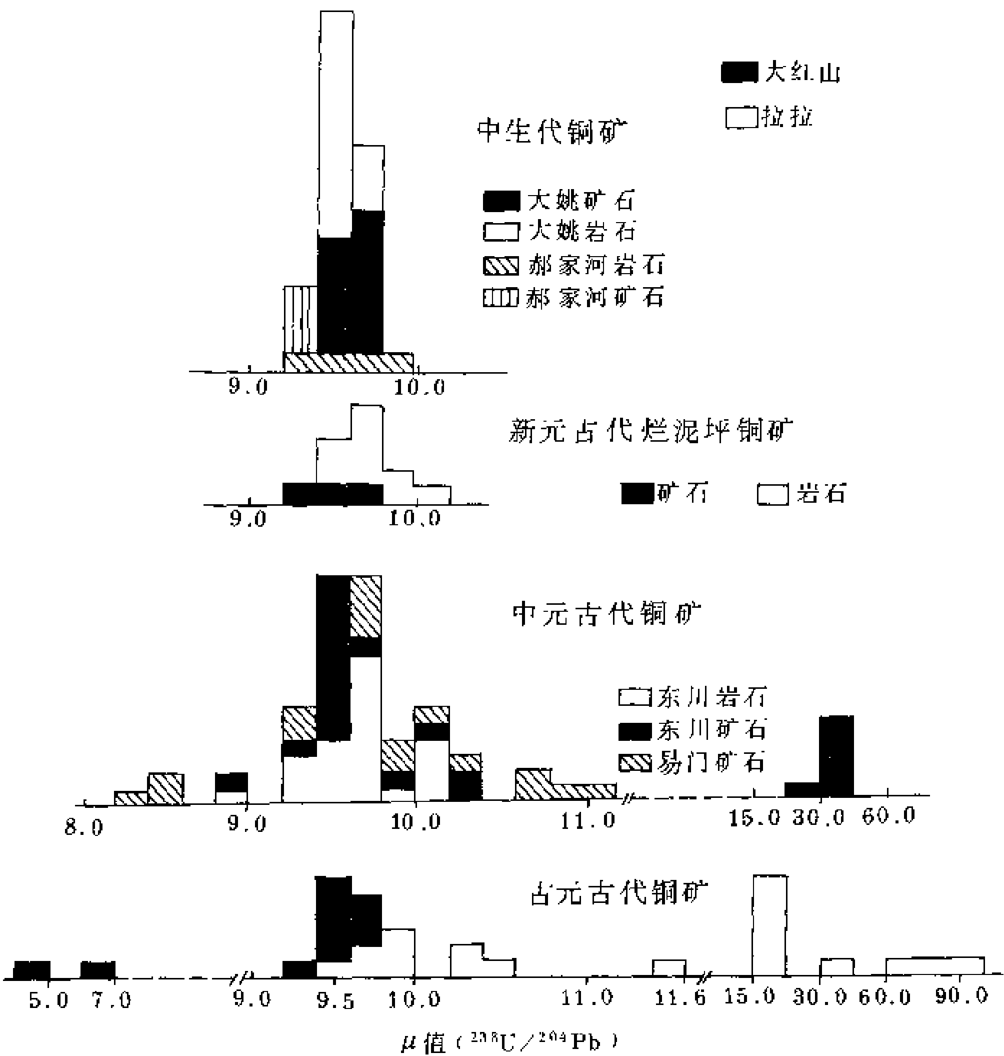


图 4-6　康滇地轴铜矿床源区 μ 值对比图

锶同位素研究矿质来源是通过 Rb-Sr 法计年与锶同位素组成（$^{87}Sr/^{86}Sr$）来实现的。Rb-Sr 法与 U-Th-Pb 法一样，也是研究母体与子体间同位素组成变化（^{87}Rb-^{87}Sr 或 $^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{87}Rh/^{86}Sr$）关系的一种年代学方法，都是通过测定并对比基底、围岩、岩浆岩与矿石的年代来判别矿质来源的。不同环境下产生的不同岩类（如玄武岩、超基性岩、花岗岩、碱性岩、蒸发岩、碳酸盐岩等）均已积累了一定范围的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始比值，故将样品测定值与之类比便可判断物质来源。例如，将 0.708 作为 I 型（<0.708）与 S 型（>0.708）花岗岩之分界值。徐克勤等（1982）认为，华南陆壳改造型花岗岩类 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始比值较大，而过渡性地壳同熔型花岗岩类的比值一般在 0.705～0.710 间。

十二、数学地质法

以上介绍了判别矿质来源的十一种标志（也涉及了研究方法）。研究这些标志的方法可概括为地质法（标志1～6）和地球化学法（标志6～11）。对大量数据的处理则常用数学地质法，使地质地球化学信息定量化，关系更明朗，从而有利于科学地判明矿质来源。常用的是数理统计法，如直方图、元素丰度与富集系数、方差计算、聚类分析、因子分析、判别分析、回归分析、趋势分析、筛分法等。关于这些方法的原理、功能与应用请参看有关书籍，在此不作赘述。兹举二例以明之。

冉崇英（1989）研究云南中元古界易门层控铜矿床时将其含矿地层（狮山层）的主要常量与微量元素作了R型聚类分析（见图4-7），对含矿层及矿床中的主要常量与微量元素也作了R型聚类分析（图4-8）。对比二者不难发现：①元素组合及其相似系数基本相同；②Cu与S及其伴生成矿组分Ag、Pb、Mo关系密切，且与有机碳和白云质（MgO）有成因联系，从而判断矿质来源于含矿层，即含矿层为近源矿源层。他们又对康滇地轴含

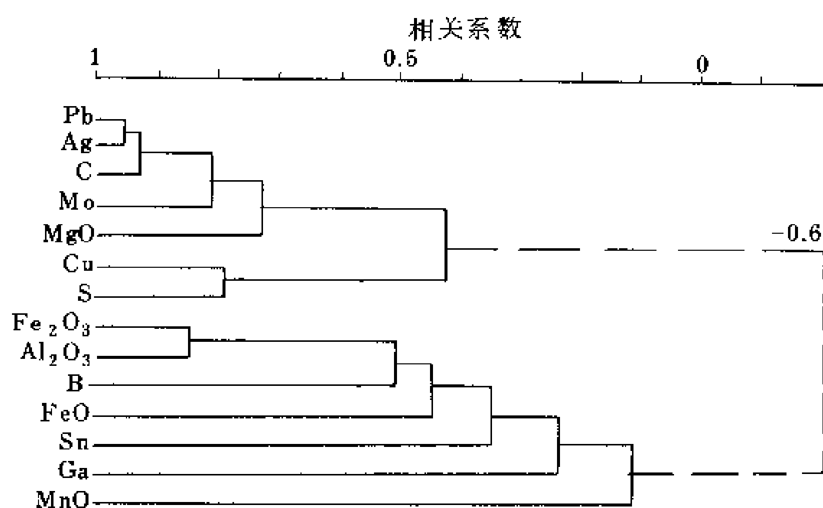


图4-7　易门狮山层化学组分R型聚类谱系

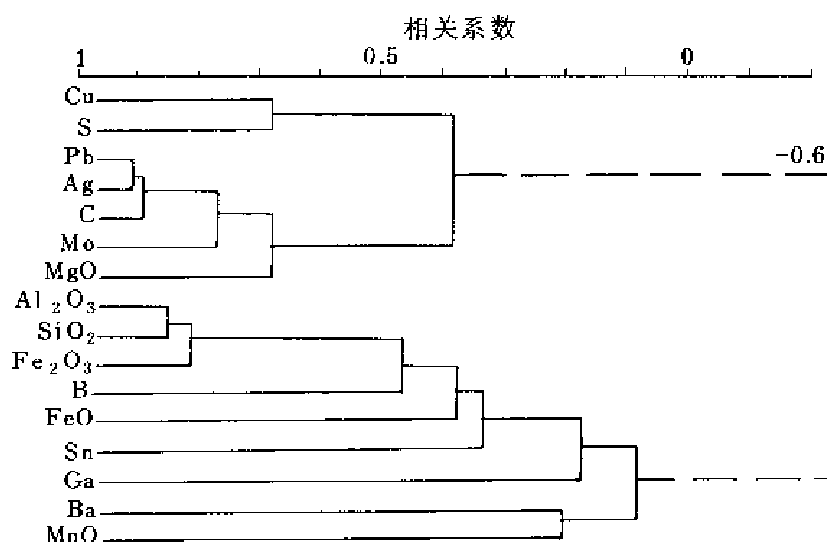


图4-8　狮山层及矿床化学组分R型聚类谱系

铜沉积建造内各地层与不同层位中的成岩矿床与后期改造矿床进行了系统取样，定量分析了 19 种微量元素，计算了各地质体与矿床的各元素的富集系数，再按系数之大小顺序排列成表。由该表可看出：在各地层与矿床中，Cu、Ag、Mo、Sn 等亲硫成矿元素均普遍为富集元素，表明地层可提供矿质来源；从一期成岩矿床（落雪、因民）到二期成岩矿床（狮山）再到改造矿床，矿质的继承性明显（富集系数均高，元素组合均相似）；Bi 及部分 Pb、Zn 在地层中并不是处处都是富集的，一些样品中含量很低，但在矿床中则多富集，表明它们很可能是以深部来源为主，地层来源次之。

第四节　超大型矿床的物质来源问题

超大型矿床（Superlarge ore deposits）为人类提供了大量丰富的矿产资源，其在国民经济和社会发展中的战略地位和地学研究中的理论意义是不容置疑的。对它的研究是当前国际地球科学的重要研究领域之一。涂光炽教授（1989）[1] 精辟地总结了众多超大型矿床的特点：点型分布、多元素、多期多种成矿作用、良好的聚矿场所、同生构造、热水沉积。这些条件是互相联系的：多期次的多种成矿作用（尤其是热水沉积作用）的叠加，使充沛的多元素矿质与成矿溶液通过同生构造而聚集于有利场所成矿；充沛的矿源是形成超大型矿床的基础。现将我国若干已知超大型矿床的物质来源问题作一简略介绍与分析。

一、白云鄂博铁-铌-稀土矿床

内蒙古白云鄂博铁-铌-稀土矿床是举世罕见的超大型矿床，其稀土元素储量约占世界总和之半，共生矿物达 170 种，元素有 71 种之多，成矿作用独特。中国科学院地球化学研究所对其矿床地球化学有专著系统论述（1988），认为成矿物质具有以下四方面来源。

（1）古老基底向盆地供给陆源物质（也不排除海底火山热液来源）。太古宙基底地层高 Zr（比克拉克值高 1.4 倍）、Sr（1.9 倍）、Ba（2.1 倍）、稀土元素（$71\times10^{-6}\sim740\times10^{-6}$，均值 272×10^{-6}），古元古代基底花岗岩高稀土（$RE_2O_3=880\times10^{-6}\sim1308\times10^{-6}$）与 F（$406\times10^{-6}\sim1698\times10^{-6}$），足以提供丰富的沉积矿质。

（2）中元古代白云鄂博处于浅海潮坪区，蒸发作用强，海水盐度高（15%～17%），碱度也高（pH>8）。在碳酸盐沉积阶段（$H_6\sim H_8$），Fe 和 REE 伴随 Ca、Mg、P 等元素一起沉积。铁矿层（包括 Mn）主要形成于沉积期。在沉积过程中，矿石的有关组分 Ca、Mg、P、CO_2 以至部分 Fe、Na 等自海水中沉淀，即矿质的“海源”是可能的。

（3）深部来源，以岩浆-热液活动方式叠加成矿。Nb、Ta、S、REE、稀有元素以深部来源为主（矿区一些主要元素物质来源主次见图 4-9）。矿区海西期花岗岩（250Ma 左右）岩浆向富碱、富挥发组分演化，反映了富 F、Na 交代热液的形成和聚集的可能性。花岗岩侵入白云岩时，其内、外接触带都产生了明显的蚀变，其铌和稀土含量的增加亦与蚀变程度有关。$\delta^{18}O$ 值随热液交代和矿化作用的增强而减小（围岩白云岩 14.7‰→矿化白云岩 12.8‰→含矿白云岩 11.1‰）。热液交代产物的部分同位素年龄（易解石 219Ma、方铅矿 228Ma、白云母 233 和 260Ma 等）与海西期花岗岩年龄（240～260Ma）相当。$\delta^{34}S$ 值变化范围窄，接近零值（85%的 $\delta^{34}S$值集中在4‰～－4‰），示深部岩浆源。基于

[1] 涂光炽，1989，关于超大型矿床的寻找和理论研究。矿物岩石地球化学通讯，第 3 期，163～168 页。

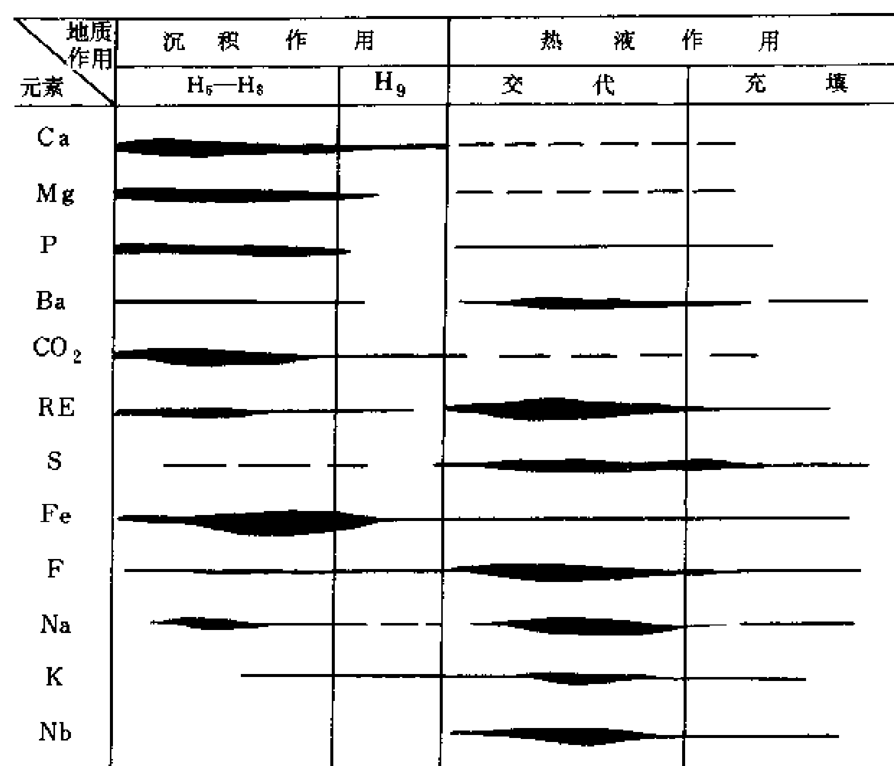


图 4-9 白云鄂博矿床某些物质来源示意图
（据中国科学院地球化学研究所，1988）

这些事实，作者认为是海西期壳幔混合型花岗岩带来了深部矿质并叠加在早期沉积之上。

（4）碱性热液（辉长岩 340Ma，代表基性、碱性岩浆）带来幔源矿质。其依据是矿床中$\sum Ce/\sum Y$、Nb/Ta、Th/U 比值大，矿石中稀土配分模式富铈族而亏损钇族，白云石型矿石中$^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始比值为 0.703～0.7065，矿石中磷灰石的初始比值为 0.7036～0.7041，以及 $\delta^{34}S$ 值变化窄（4‰～－4‰）。

涂光炽称白云鄂博矿床为沉积-后期岩浆气液叠加矿床（涂光炽等，1984），即矿质来源于元古宙之沉积作用与海西期的岩浆气液作用。他还认为[1]，该矿床中大量的钠长石、钠辉石和钠闪石不是岩浆带来的，也不单纯是由硅酸盐变质作用形成的，而是一个古含盐建造经变质作用而形成的。

袁忠信（1991）借助于 Sm-Nd 同位素研究，得出白云鄂博矿床主矿体 Sm-Nd 全岩（全矿）等时线年龄为 1580Ma，Sm-Nd 模式年龄为 1610Ma，$\varepsilon_{Nd}(t)=+6.1$。结合矿床地质地球化学特征，氧、锶、硫等同位素资料（有碱性岩-碳酸岩杂岩组合，其中 Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Mn、Fe、Nb、$\sum Ce$、$\sum Y$ 和挥发分 C、F、P、S 含量高；$\delta^{34}S$‰值变化范围为－4.2～7.8，均值为 0.52～2.39；$\delta^{18}O$‰值变化范围为－2.99～4.2，均值为 1.145；$(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$为 0.704～0.706），作者认为，白云鄂博铌-稀土-铁矿床主要形成于元古宙，成矿物质来自地幔（通过火山喷气作用）；加里东期（354.2Ma 和 433Ma）

[1] 涂光炽，1989，关于超大型矿床的寻找和理论研究。矿物岩石地球化学通讯，第 3 期，163～168 页。

碳酸岩及碱性辉长岩岩浆侵入矿区时，从深部带来一些矿质，并引起广泛交代作用；在海西期，南部有花岗岩浆侵入，矿床受到改造，交代作用进一步发育，但没有多少矿质带入。

由此看来，对白云鄂博矿床的矿质来源与成因的认识尚有分歧，但它是多来源、多时期、多成因的超大型矿床是确信无疑的。

二、柿竹园钨锡钼铋矿床

涂光炽[1] 指出，柿竹园矿床是一个储量巨大的钨锡铋钼铍矿床，这种类型和规模的矿床目前在世界上还是独一无二的。这一超大型矿床也是多元素的，是夕卡岩成矿、云英岩成矿、岩浆期后热液成矿三种成矿作用叠加的结果。黄伟林[2] 通过研究认为，矿床的形成与千里山岩体有关，而该岩体是燕山期同源、间歇性的四次花岗质岩浆活动叠加形成的复式岩株。四次侵入中的第一、二次与柿竹园矿的形成有关。据稀土元素配分曲线及锶、氧同位素特征判断，岩体属大陆地壳重熔成因。该岩体与华南大多数钨、锡成矿花岗岩一样具过铝、高 SiO_2 特征，但 W、Sn、Mo、Bi、Be、Nb、Ta、Zr、Cu 等成矿元素和 F、Cl、B、S 挥发性元素的含量均高于华南花岗岩的平均值。黄氏指出，成矿流体活动及矿化与花岗岩浆的侵入密切相关，分三期九阶段，具多期次叠加特征(表 4-9)。成矿流体体系分以下三种。

表 4-9　柿竹园矿床岩浆-热液活动期次与矿化的关系

岩浆活动	热液期次	顺序	矿化
第一次岩浆活动	干夕卡岩化阶段	1	W、Bi、Sn（Mo、Be）
	湿夕卡岩化阶段	2	W、Mo、Bi（Sn）
	云英岩化及 W、Sn 石英脉阶段	3	W、Sn、Mo、Bi（Be）、Cu（Pb、Zn）
	夕卡岩化末阶段	4	W、Bi、Mo
第二次岩浆活动	脉状夕卡岩阶段	5	W（Mo、Bi）
	伟晶岩阶段	6	W、Bi、Mo、Sn（铍）
	云英岩化及黑钨石英脉阶段	7	W、Sn、Mo、Bi、Be
	硫化物阶段	8	Cu、Pb、Zn、Sb?
第三次岩浆活动	无矿石英脉	9	无
	无矿萤石脉	10	无

（1）千里山花岗岩浆结晶分异过程中直接分异出的中等盐度的 $NaCl-KCl-H_2O$ 成矿流体体系，石英脉、云英岩型锡矿床的形成与此有关。

（2）与接触变质交代作用有关的高盐度富钙的 $CaCl_2-NaCl-KCl-H_2O$ 体系，由岩浆成因流体交代碳酸盐地层形成。

（3）富 CO_2、H_2S 的低盐度不混溶 $NaCl-CO_2-H_2S(-CH_4)-H_2O$ 体系，是矿床形成时出现较晚的流体。

[1] 涂光炽，1989，关于超大型矿床的寻找和理论研究。矿物岩石地球化学通讯，第 3 期，163～168 页。

[2] 黄伟林，1989，湖南柿竹园钨、锡、钼、铋、铍多金属矿床。

成矿流体从富氯、高温、高盐度、高氧逸度的岩浆成因向富H_2S及CO_2、低温、低盐度、低氧逸度的混合液体（岩浆成因流体和大气水）演化，最后演化为纯大气降水流体。成矿流体的来源显然有两种：一是$\delta^{18}O$值为8‰的岩浆成矿流体，为岩浆成矿物质W、Sn、Mo、Bi、Be、Cu、Pb、Zn等的主要搬运介质；二是$\delta^{18}O$值为−8.5‰的大气降水地下水，可能是本矿床及其外围部分Pb、Zn的主要搬运介质。硫、铅同位素资料亦提供了成矿物质可能为两种来源的佐证，即花岗质岩浆来源的W、Sn、Mo、Bi、Be和地层来源的部分Pb、Zn。

三、大厂锡多金属矿床

大厂矿床是一个锡锑铅锌超大型矿床，Sn的规模居世界之首，并伴生大量的Sb、Pb、Zn、Cu、W、Ag、Hg、As等有用元素及In、Cd等可综合利用的分散元素。矿化类型多样，如受裂隙控制充填交代的层间网脉带矿体（92号），层间错动带沿层充填交代的层状矿体（91号），两组构造交汇部位的细脉带矿体，小背斜轴部张裂隙控制的大脉矿带，礁杂岩顶界面上虚脱构造中充填、交代作用形成的鞍状锡石-多金属矿化矿体。矿石矿物成分复杂，已鉴定出原生和次生矿物177种（李锡林，1989）[❶]，其中硫盐矿物种数（42种）居世界之最。与矿化有关的主要岩体是燕山晚期的龙箱盖黑云母花岗岩，含矿地层主要是中、上泥盆统碳酸盐岩、硅质岩、细碎屑岩。关于大厂矿床的成因，涂光炽教授曾多次指出："象大厂那样具有大量的Sb（几十万吨）的锡石硫化物矿床在世界上只有大厂，没有第二个，其原因与大厂的成矿背景有关。大厂矿床产于泥盆系中，这正是我国南方一个重要的锑矿产出层位。大厂之特殊就是在泥盆系层控Pb、Zn、Sb矿化基础之上，叠加了燕山晚期的岩浆热液矿化，带来了大量的Sn、W、Cu和部分Pb、Zn，才形成这样一个具复杂物质组成的矿床。没有多次成矿作用的叠加就不会形成这样的矿床[❷]。"他认为，"大厂矿田是多成因的，成矿物质是多来源的，其成矿历史大致是：①中晚泥盆世，地层中沉积了较多的Hg、As、Sb、Pb、Zn等元素；②在燕山期（主要是晚期），上述活泼元素被活化转移到背斜、断层、破碎带、层间剥离破碎带、角砾化带等构造软弱地段，并富集成矿；③与②同时或稍晚，在大厂背斜隆起部位白垩纪黑云母花岗岩岩浆侵入，后者很可能带来Sn、Cu、W，还有As、Pb、Zn等，叠加在沉积-改造的铅锌、锑、砷矿床之上，形成大厂矿田十分复杂的矿石成分"。他称大厂锡石多金属矿床为"沉积-后期岩浆气液叠加矿床"（涂光炽等，1984），即矿质来源于泥盆纪地层（矿源层）与岩浆气液。

张宝贵等（见涂光炽等，1988）据矿物蚀变，微量元素，Pb、S、O、C稳定同位素等方面的实际资料进一步讨论了矿质的地层来源与岩浆来源，并列出了理论依据。围绕龙箱盖花岗岩体出现了一系列的硅酸盐矿物、硫盐矿物、硼酸盐-碳酸盐矿物的蚀变分带及相应的矿化分带性，岩体的Sn、Zn、Sb、Pb、Zn、Cu、Ag、As等的含量超过了花岗岩平均含量的数倍至数十倍，B、F等挥发组分含量亦高，这些被认为是矿质来源于岩浆岩的有力证据。矿石中In、Cd含量较高也是岩浆气液来源的反映。广西南丹-罗富泥盆系剖面Sb、As、Pb、Zn的富集系数分别为6、10.1、1.8、1.1。涂光炽（1984）认为，"在距离矿区很远的泥盆系地层剖面中，Hg、Sb、As、Pb、Zn等的含量皆数倍甚至数十倍于这

❶ 见程景平，1989，广西大厂锡-多金属矿区简介。

❷ 涂光炽，1989．关于超大型矿床的寻找和理论研究。矿物岩石地球化学通讯，第3期，163～168页。

些元素在沉积岩中的克拉克值。看来，大面积内某些地层成矿元素的初步富集为后期多次改造、活化并富集成矿提供了最原始的物质基础”。万兵等（见涂光炽等，1988）认为桂西、桂北、桂南晚泥盆世已知的两次海底中—基性火山喷发活动（岩石中含丰富的 Pb、Zn、Hg、Sb、As）无疑对泥盆系矿源层增添了成矿物质。大厂矿田 230 个硫同位素数据的 $\delta^{34}S$ 值变化于 $-8.49‰\sim10.26‰$ 之间。一般认为硫源以地层硫为主，如长坡的黄铁矿、铁闪锌矿出现负值（$\delta^{34}S=-7.0‰\sim-6.5‰$，程景平，1989[1]），龙头山矿石 $\delta^{34}S$ 达 10‰±；而夕卡岩矿床 $\delta^{34}S$ 值接近零（$-2‰\sim3‰$），反映有部分岩浆硫加入。大厂矿田锡石的 $\delta^{18}O$（SMOW）值为 5.17‰～6.31‰或 4.7‰～7‰，具岩浆热液特征；而泥质灰岩与礁灰岩的为 30.92‰与 32.72‰（涂光炽等，1988），显然是地层水；与锡石伴生的石英和方解石的为 10.20‰～22.47‰，表征了岩浆水与地层水之混合。方解石 $\delta^{13}C$（PDB）值为 1.25‰～7.89‰，系海相碳酸盐。20 个铅同位素分析数据在 $^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 坐标图上分两区：①绝大部分方铅矿铅同位素组成较分散，同位素年龄接近或晚于地层时代，具沉积矿床或矿化层沉积时铅同位素组成特点；②主要为硫盐矿物的同位素组成变化大，形成晚，与岩浆气液作用关系明显，属地层铅受改造再富集类型（张宝贵，见涂光炽等，1988）。鲁观清和韩发、R·W·哈钦森（1990）相继提出了大厂矿床热水沉积的若干证据，如热水沉积硅岩、“底蚀”构造、“梯状脉”等，并认为丹池盆地海底热水沉积（喷气沉积）为矿床带来了大量的 As、Sb、Ag、Sn 等成矿元素。综上所述，大厂矿床的成矿物质与成矿流体有地层的、热水沉积的及岩浆气液的多种来源。

四、金顶铅锌矿床

金顶铅锌矿床位于滇西兰坪-思茅裂谷盆地北部中、新生代含盐红色碎屑建造中。盆地基底为前寒武系变质岩。含矿地层为老第三系云龙组角砾岩、砂岩、粉砂岩与石英砂岩，其上为一套外来的倒转中生代地层。矿床的 Pb、Zn 储量居全国之首，且大于世界全部砂岩铅锌矿床储量之总和，是举世罕见的、类型独特的超大型矿床，其伴生的 Cd、Tl、Ag、Sr、Ba 亦构成大型矿床，共生有硫铁矿、天青石、石膏等矿床。关于矿质来源，覃功炯等（1991）有下列报道。

（1）铅同位素　矿区内矿石铅、全岩铅 57 件样品全部为正常铅，且组成均一。据 B. R. Doe 法计算的单阶段模式年龄为 20～127Ma，主要在 40～70Ma 之间，表明成矿作用主要发生在新生代。矿石铅的 μ 值较低，为 9.18～9.519，反映深部地壳来源特征（在 $^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$坐标图上集中在造山带铅演化曲线附近）。按 J. S. Stacey 双阶段模式年龄计算的矿源岩年龄为 1945Ma，与区域上前寒武纪古老基底年龄一致，显示铅主要来源于基底岩石，部分可能来自地幔。

（2）锶同位素　天青石、重晶石、石膏、方解石 9 件样品的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值在 0.70777～0.7185 之间，与地幔来源的特征值（0.7045）有较大差别，表明成矿物质主要来自地壳中的热卤水而非地幔。

（3）硫同位素　51 件硫化物的 $\delta^{34}S$ 值为 $-1.71‰\sim-30.43‰$，表明生物硫起了主宰作用；而硫酸盐矿物的 $\delta^{34}S$ 值为 11.20‰～18.79‰，说明硫可能直接来源于湖水中的硫酸根。从东到西，从石膏的 14.63‰→天青石的 13.43‰→黄铁矿的 $-14.11‰$→闪锌矿

[1] 见程景平，1989，广西大厂锡-多金属矿矿区简介。

的$-10.29‰$→方铅矿的$-14.51‰$，存在着一个生物成因硫同位素的分馏场（覃功炯等，1991），这是成矿热液与地下水混合造成的。

（4）碳、氧同位素　钙质胶结物的碳、氧同位素全为负值，表明地下水属淡水性质，并有靠浅部变小的趋势（$\delta^{13}C$（PDB）$= -4.9‰ \sim -24.5‰$、$\delta^{18}O$（PDB）$= -6.57‰ \sim -10.6‰$）。

（5）包裹体温度、盐度与成分　多种测温结果表明，成矿温度大致为150～250℃，盐度为5.1%～14.6%（均值7.5%），含矿水性质为Cl^{-}-Na-SO_4^{2-}-Ca^{2+}型。在硫化物包裹体中含CH_4、C_2H_6、N_2、H_2、CO、CO_2等组分。

据以上研究成果，覃功炯认为，该矿床的成矿物质主要来自地幔与地壳深部，而成矿流体则是深部含矿热卤水与地下水的混合物。

尹汉辉（1988）据不同实验室测定的铅同位素组成报道的μ值为6.8、7.8和8.75，认为铅来源于上地幔均一的U-Th-Pb体系。成矿初始温度高达370℃。包裹体中富含的CH_4、CO、CO_2等表明，地幔物质直接参加了成矿作用。天青石包裹体水的$\delta D = -101‰$，$\delta^{18}O = -8.6‰$，具中低温度与盐度，反映成矿流体来自地层和循环热卤水。

赵兴元（见王京彬等，1992）认为，矿源与火山岩式地幔去气作用有关。

王京彬等（1990）提出了喷流沉积的若干依据，如硅质岩层富Mn、Fe、Pb、Zn、Sr、Ba，矿石具管状、连球状组构（交切角砾岩中的网状硫化物脉），底板蚀变，Zn/(Zn+Pb)比值，矿床分带等。

总之，各家都强调矿质的深源与幔源，否定陆源。

五、锡矿山锑矿床

我国锑矿资源居世界之首，而锡矿山锑矿品位之佳，规模之大，堪称“世界锑矿之最”。矿床位于两大地构造单元间连续下沉的封闭盆地（湘中）内。赋矿地层为上泥盆统佘田桥组。赋矿地层以至下伏地层含锑量很高，富集系数为几十甚至几百，含矿层石英粉砂岩含Sb 1700×10^{-6}。矿石同围岩中的微量元素组合一致，As、Hg较高，普遍含Sr、Ba、U、Th、Pb、Zn、Ag、Au、W、Mo、Sc、Ga等；Sr/Ba、Mo/W和Th/U比值低，Br/Ba小于1，具沉积岩特征；Th/U低，不同于花岗岩。可以认为这些锑含量高的地层，尤其赋矿层是有利的矿源层，是形成锑矿床的物质基础。中生代NNE向区域性断裂（包括矿区西部主干断裂）为地层中矿质的活化运移与再富集提供了足够的热能与驱动力，目前已知锑矿都分布于矿区主干断裂东侧的几个次级短轴背斜中。鉴于成矿温度较低（多为200～300℃），$\delta^{34}S = -3.5‰ \sim 15.04‰$（均值为6.52‰），矿物组成和围岩蚀变简单，一般认为属沉积-改造型层控矿床（与岩浆气液无成因联系）。但从矿床规模之大、品位之富、伴生元素之多、从矿源层（D_3）到中生代构造作用时限之长来看，成矿机理无疑是复杂的，矿质的持续供给抑或深部来源亦不可排除。例如，硫同位素组成的塔式效应明显，$\delta^{34}S$值集中在4‰～9‰间，此即深部硫源之征兆。是否通过同生断裂供给深部矿质与热源还有待研究。

六、焦家金矿床

焦家金矿是我国胶东地区的一新类型——所谓“热液蚀变岩型”金矿床。其规模之大，分布之集中，品位之稳定，为国内其他类型所不及。据研究，控矿因素是：①胶东群（前寒武纪变质岩系）地层；②玲珑花岗岩（被认为是胶东群地层经混合岩化、花岗岩化

和重熔作用形成的，成岩于中元古代，也有人认为成岩于燕山早中期）及其在燕山期遭受的岩浆（火山）作用的叠加、改造；③成矿构造带。以上表明矿床具有矿质多来源，成矿作用多期次、多阶段（至少三期、四阶段）、多类型的特点。将胶东群确立为金的矿源层的主要依据是：①群中微细粒金的发现；②变质岩型金矿的存在；③金矿受一定层位控制。滕培道❶ 等论述了玲珑花岗岩是中元古代遭受区域变质、混合岩化、重熔岩浆作用的产物的观点。在上述作用过程中，矿源层中的 Au 被混熔岩浆热液活化迁移，最后富集于紧邻胶东群的片麻状花岗岩之断裂破碎带中。以后燕山期的岩浆活动又对焦家式金矿床进行了叠加改造。张理刚（1989）认为成矿热液为大气降水热液，形成焦家矿床的矿质来自地层及花岗岩。焦家金矿的 $\delta^{34}S$ 为 8.7‰～10.7‰（均值 10.1‰），铅同位素组成特征与花岗岩、地层的相似，反映硫、铅与地层、花岗岩有关。此蚀变岩型金矿形成深度较玲珑石英脉型（$\delta^{34}S=6‰～7‰$）略小，故 f_{O_2} 较低，而 pH 值与 $\delta^{34}S$ 也就较高些。

七、超大型矿床矿质来源特点

综合上述，我国若干已知超大型金属矿床的矿质来源如表 4-10。由表看出，这些超大型矿床的矿质来源有以下特点。

表 4-10　我国若干超大型矿床的矿质来源

矿床名称	金属来源	硫源	流体来源	地球化学标志
白云鄂博铁-铌-稀土矿床	Ar 矿源层与 Pt 矿源岩、海源、壳幔混合型花岗岩、幔源碱性岩。 另一观点：幔源火山喷气沉积、岩浆源（碱性-碳酸岩杂岩、花岗岩）		建造水、岩浆水 岩浆热液	高背景层（岩），S、Pb、Sr、O 同位素，ΣCe/ΣY Sm-Nd、O、Sr、S 同位素，ΣCe、ΣY
大厂锡多金属矿床	D 矿源层；燕山期花岗岩 另一观点：海底喷发	地层硫 岩浆硫	建造水、岩浆气液 喷流热泉	蚀变，高背景层（岩），Pb、S、O、C 同位素 锡石矿物学，微量元素
锡矿山锑矿床	矿源层（D_3 为主）、深源（?）	地层硫、深源	改造热液	微量元素、硫同位素
金顶铅锌矿床	深部地壳、幔源。 另一观点：喷流沉积	生物硫 湖水 SO_4^{2-}	深部热卤水、地下水	Pb、S、Sr、H、C、O、H 同位素，包裹体中 CO、CH_4 等
柿竹园钨-锡-钼-铋矿床	两期、八阶段岩浆源		岩浆水、天水	微量元素、稀土，Sr、O 同位素
焦家金矿床	胶东群矿源层、玲珑花岗岩		岩浆热液或大气降水、建造水	S、Pb 同位素

（1）多来源　在超大型矿床中，金属物质既有矿源层（岩）提供，又有岩体源、岩浆

❶ 滕培道，1989，运用基础地质成果加强控矿条件研究——从（1:20 万）莱阳-潍坊幅找金地质信息探讨焦家式金矿成矿模式。全国超大型矿床寻找及理论研讨会会议资料。

源提供；成矿流体既有建造水，又有岩浆气液，甚或有天水加入；硫化物中的硫既有地层硫，又有岩浆硫，甚或有生物硫。此外，喷流（热水）沉积矿质亦不容忽视。

(2) 深部来源尤为重要　如白云鄂博、金顶都提出壳幔混合源与幔源的一些证据，金顶近年来都否定了陆源。锡矿山是否有深源还有待查定。应当说，深部矿质更加充沛与集中。

(3) 矿源的持续性与继承性　只有矿质的持续供给或多次继承叠加才可能形成超大型矿床，这点对较为单一成因的岩浆期后矿床，如柿竹园表现得尤为明显，尽管其金属物质全来自岩浆，而花岗岩浆两次、八阶段活动都提供了相同和一些不同的成矿元素，成矿流体也分三次三种体系演化。单一来源，如果没有持续供给与储集的特殊条件（如锡矿山）或多次叠加（如柿竹园）是不可能形成超大型矿床的。

(4) 热源　这对于那些非岩浆成因或具叠加改造特征的超大型矿床（如锡矿山、金顶）的形成来说也是必不可少的条件。

第五章 成矿流体

众所周知，许多矿床的形成是与流体的作用分不开的，原来成分单一的流体与岩石相互作用获取了矿质和能量，迁移到一定的部位，由于地质和物理化学条件的改变，导致矿质沉淀而形成矿床。可以这样说，没有流体，就没有矿床。在这里，我们把形成矿床的流体称为成矿流体。

流体能带来能量，也能带来成矿物质。在地壳甚至整个地球中存在着种类繁多的大量流体，分布在各种地质环境中。在此我们根据研究体系的流变学性质，并考虑到实际流体的化学作用，将流体定义为：在应力作用下发生流动，并与周围介质处于相对平衡条件下的物质。从这个定义出发，地壳中的水、岩浆、各种状态的热液、高密度气体甚至处在塑变状态的岩石等均可看作流体。在成矿作用过程中，地热水、海底洋中脊或构造缝喷出的超临界流体和热液、卤水、岩浆、海水、雨水和地下水等流体是重要的。

并不是地球上的所有流体均可以形成矿床，除非它们成为成矿流体。由普通流体形成成矿流体最重要的过程是流体与岩石的相互作用。这种相互作用使流体和岩石的成分（元素和同位素成分）发生很大的变化，导致流体中富含某种或某一类成矿元素而形成成矿流体。流体与岩石相互作用的程度，元素尤其是成矿元素在特定温压条件下活动的流体中的溶解度，流体中挥发分如 F、Cl、S、B、C 等以及碱金属、碱土金属和可溶性硅与可溶性有机质的含量、存在形式和所起的作用等是最重要的研究内容。

成矿流体形成之后，大多数情况下是要迁移至合适的沉淀场所成矿的。流体迁移需要力的作用，因此，在研究成矿流体的迁移时不仅要讨论导致流体迁移的因素、迁移形式、迁移过程的时间和空间、迁移通量等，也必须研究成矿流体迁移的能量、质量、动量守恒以及不同流体的混合作用等。构造作用常是导致流体迁移的一个重要因素。迁移的通道也常常与构造作用及岩石的性质和环境有关。因此，恢复和建立构造-热液体系也是成矿流体迁移研究中的一个重要方面。

要使成矿流体形成矿床，除了来源和迁移这两大因素外，合适的成矿条件和环境是必须重视的第三个问题。这部分内容包括影响矿床沉淀的物理化学条件（如温度、压力、组分变化、pH 等）、空间和时间因素与构造因素。这里，要强调成矿时间的概念以及在成矿部位流体量的问题。例如，对于一条宽 1m、长 100m 的石英脉而言，由于硅在热液中的溶解度是很有限的，因而沉淀出这条石英脉所需流体量的体积累积起来将是该石英脉的几万倍到几十万倍。根据现有的资料并考虑到地壳岩石（包括岩层、构造裂隙等）中流体的平均迁移速率，累积这么多的流体量将需要几万年乃至几百万年的时间。

在成矿流体研究中，主要应用化学热力学和动力学、量子化学、物理化学、流体力学的基本原理，应用流体包裹体、成岩成矿实验、构造地球化学、微量元素地球化学、稳定同位素地球化学和矿床学的研究方法，并将这些方法所获得的资料用计算机模拟，建立起流体地球化学成矿模式，来研究解决矿床地球化学问题。

成矿流体研究是一个很大的领域，也是目前国际上最关注的一个方向。但本章只能从

地壳中的流体及形成、流体与岩石的相互作用及成矿流体的形成、成矿流体实例方面来扼要地讨论成矿流体，希望能够就成矿流体研究的主要问题给读者一个大致的概念。

第一节　地壳中的流体

地壳按其物理和化学性质可分为大气圈、生物圈、水圈和岩石圈四个圈层。固体地球又可分为地壳、地幔和地核。流体广泛存在于地球的各个圈层中。本节中我们将扼要地讨论地球中的流体，并把重点放在地壳中的流体上。

一、流体的定义

流体可以简单地定义为能流动的物体，这是基于其流动的性质所言。若按物体的状态来分，又可把物质分成四态，即固、液、气和超临界态。根据物质的流动性，其中气态、液态、超临界态是流体，而固态则不是。但在地质上许多呈固态的地质体在受到力的作用时，可以发生形变，而具有流动的性质，在定义流体时应考虑到这一特点。

本章的目的是讨论成矿流体，因而对流体的定义也侧重于从地质的角度考虑。在地质上流体不是单独存在的，它们总是与矿物、岩石共存的。所以，我们采纳 Fyfe（1978）的建议，采用流变学的术语，并结合地质特点，将地球流体定义为：如果一个体系在应力或外加力的作用下能发生流动或形变，并与周围介质处于相对平衡状态，则把这种体系或物质称为流体。这意味着，一个物体是不是流体主要是根据其是否具备流变的性质而定的，就是说，当应力作用到物体上时，若这个物体的大小、形状和组成发生了改变，则该物体就是流体。最近在德国打的一个超深钻，已证实在 9000m 的深度，岩石处于流变状态。

按照上述流变学的定义，流体可由应力和应变率所确定。对于地球中的物体（或称流体）来说，当一个应力作用到该体系时，根据其应变率的不同，可分为牛顿流体（图 5-1 中曲线 A）和非牛顿流体（图 5-1 中曲线 B），为对比起见，也在图 5-1 中列出了固体的特征曲线（C 和 D）。

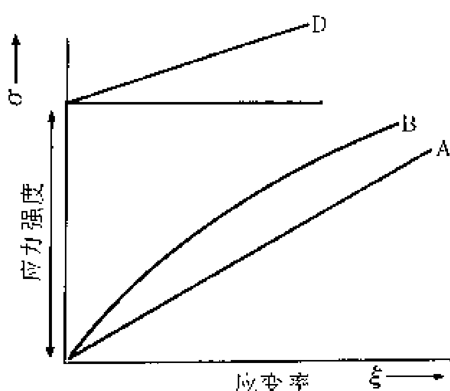


图 5-1　各种"理想"的液体和固体的应力强度与应变速率之间的关系
（据 Fyfe，1978）
曲线 A 示牛顿流体，曲线 B 示非牛顿流体，曲线 C 示完全弹性的固体，曲线 D 示具有应变硬化的固体

当我们研究流体时，流体的粘度（绝对和动粘度）、压力、温度、密度和比容、体积弹性模量、表面张力和成分是十分重要的性质。在考虑地质过程时，时间和空间因素对流体性质的影响也是很重要的。其中，由于地壳中的许多岩石是经历漫长的地质作用而发生形变的产物，因而对这些岩石来说，时间因素对它们的形变是起了决定性作用的。如果把统计力学的理论应用到地质上，特别是应用到晶体中原子的位移（即从它们的晶格位置发生位移，并迁移到晶体内低应力或低能量区）研究时，可以建立数学方程式来阐明结晶物质的流动。因此，从这一点出发，地球上所有结晶的物质，

都可以看成是流体。

二、地球中的流体

在简述了流体的定义之后，下面将讨论地球中存在哪些流体，以及着重讨论哪些流体。

1. 地球中的流体

按我们的定义及流体的物理性质来划分，地球中的流体可有以下几种。

（1）呈气体状态的流体　包括大气圈以及存在于矿物、岩石中和存在于生物圈中的各类气体；

（2）呈液体状态的流体　水圈中的流体（海水、河水、湖水、地下水、雨水、原生水、地层卤水等）、岩浆、岩浆水、存在于流体包裹体中的古流体等；

（3）超临界流体　上述两种流体在超临界的温度、压力下产生的一种有着特殊性质和地球化学行为的流体。据现有资料，地球内部存在许多超临界温度-压力场，在这些场中通常以气体或液体形式存在的各类流体，均转变成为超临界流体。

（4）处于塑变状态的各类岩石和地质体　如岩石圈下部的软流圈和目前仍然处于蠕变状态的各种地质体等。

这些流体存在于地球的各个圈层中，只是随着地球不同圈层的物理、化学条件的不同，在各圈层中上述流体的化学组成、存在形式和存在的量有着很大的不同。

从化学成分来看，上述流体中岩浆、H_2O、CO_2（CH_4）是最重要的。根据我们对地幔岩包体、南极玄武岩、壳源及幔源中酸性火山岩、壳源酸性火山岩中挥发分的研究，在地球深部的流体是以岩浆-CO_2（CH_4）为主的；随着岩浆源的上移，水的相对含量增加，并可分异出以水为主的岩浆热液；在到达地壳上部时或在近地表的部位，流体则主要以各种水体为主。

地球各圈层中的流体并不是截然分开的，它们之间不断进行着各种作用和循环，在各种地质过程中起着非常重要的作用。

2. 地壳中的流体

在地壳的所有地质过程中，流体起着十分重要的作用。它究竟起了哪些作用？其意义又如何？迄今为止，人们并不完全清楚。这里，我们先估计一下地壳中以水为主的流体的总质量。现在海洋的质量为 1.4×10^{24}g，地壳的质量是 23×10^{24}g。如果假定地壳中的含水量与海水的质量相近，那么地壳中的含水量也大约为 1.4×10^{24}g，约占地壳总质量的6%左右。有人认为这个估计偏高，但大多数人认为地壳中含流体的量约占地壳总质量的3%～6%，也就是在 $6.9\times10^{23}\sim1.4\times10^{24}$g 范围内。至于地幔中流体的含量，有人认为约占地幔总质量的0.03%，即为 1.2×10^{24}g，与地壳中的含水总质量相当（地幔总质量为 4×10^{27}g）。从这里我们可以得出这样一个看法，即海水、地壳、地幔中的流体的质量是十分相近的。这种质量相近也许表明其间的平衡和循环关系。

现代板块构造研究表明，当板块俯冲时，把地表水带到地下数公里甚至数十公里的地方，这些水（至少是一部分）又通过循环回到了地表，其中的一部分可能在地下深处被固定在矿物包裹体中或含水矿物如滑石、金云母、角闪石以及其他相中。

从上述讨论可知，地壳中存在着相当于地壳总质量3%～6%的流体，海水（水圈）、地壳和地幔中的流体处于相对平衡状态，并且不断发生着相互交换与循环。

那么地壳中有哪几种流体呢？这个问题比较复杂，一方面涉及到分类的原则，另一方面涉及到我们对地壳中流体的认识和了解程度。根据我们对流体的定义并结合地质实际，地壳中的流体应包括如下几种。

（1）岩浆　指源于地壳的各种成分的岩浆，它们主要是一种硅酸盐熔融体，平均含水量小于5%。

（2）以水为主的流体　包括岩浆水、变质水、原生水、海水、卤水、地表水、地热水等。

（3）以碳氢化合物为主的流体　如石油、天然气等。

（4）存在于矿物和岩石中的挥发分　包括水、二氧化碳、卤素、硫、氧气、氢气、氮气、惰性气体等。

（5）处于形变和塑变状态的各类岩石和地质体　如岩石圈下部的软流圈和目前仍然处于形变和蠕变状态的各种地质体（包括从晶格变形到大规模的岩石形变和位移）等。

但是，以水为主的流体显然是最主要的部分，尤其是岩浆水、变质水、卤水、地热水等是十分重要的，它们与成矿作用（或成矿流体）密切相关。

三、地壳的去流体作用——流体的形成

在讨论了地壳中存在的流体之后，我们接着讨论地壳中岩石和流体的关系。地壳主要由三大类岩石（火成岩、变质岩和沉积岩）所组成。沉积岩是由含水的沉积物经过深埋、压实、脱水和成岩作用形成的，在这一系列过程中，释放出大量以水为主的流体；在火成岩的成岩作用过程中，尤其是在岩浆后期会释放出以岩浆水为主的岩浆热液流体；对变质岩来说，在大规模的区域变质和接触变质作用过程中，会释放出变质流体。以上说明地壳中的三大岩类在其形成过程中，均包含着“去流体”作用，或简称为“去水”作用。这种作用从地球形成到现在一直在进行着。因此，地壳中各种地质作用中的“去流体”过程是流体的一个很重要的来源。

1．沉积物的“去流体”作用

沉积作用是广泛发生在地表的一种地质作用。陆地上被风化了的岩石碎屑物被水搬运到湖泊、海洋中，经物理和化学分异作用后，沉积下来，随着搬运和沉积作用的继续，老的沉积物被新的沉积物所覆盖，然后被埋藏，这样上覆沉积物对底层沉积物产生了一个压力。当埋深达到一定程度，即沉积到一定厚度时，这个压力就可大到足以使底层或下层沉积物中的流体从其中排除出去，发生所谓的“去水作用”。

Kinji Magara（1978）在总结沉积物脱水过程中水的移动情况时指出：①沉积岩的去水作用在沉积盆地的任一部分（浅处或深处，中心或四周）均可发生；②脱水过程中，如果存在一系列的沉积物（从砂岩-粘土），则水的移动方向是从页岩或粘土到砂岩；③从盆地本身来考虑，脱水作用发生时水的移动方向是从盆地的中心部分到边缘部分，或从较深的部位向相对较浅的部位；④移出水的量与沉积物的量成一定的比例，并且常与地质事件相关连；⑤去水作用与压力有关，具体来说是与上覆负荷的压力和流体静压力有关，只有当上覆负荷的压力大于流体的静压力时，这种去水作用方能有效地发生；⑥去水作用也与沉积物的构造作用有关，例如当沉积物中有裂隙产生时，水很快沿裂隙排出。

下面我们详细讨论沉积物在压实过程中释放出流体的情况。图5-2表明，页岩在压实作用之前大约由45%的水和55%的矿物碎屑所组成，经过压实作用，原来所含的水大约失

去75%左右，剩下的25%被封闭在页岩的孔隙中，沉积物本身的体积缩小。由于在压实时的压力、深度和压实时间以及流体流动的方向与盐度不同，各种页岩所含的水量也不相同。

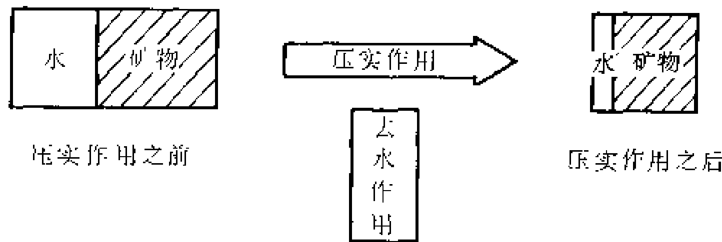


图 5-2 页岩中的流体在压实作用中的变化

显然，页岩的压实作用和地下的物理化学条件、深度、孔隙度有关，其中压力（即上覆沉积物厚度）起了很大的作用。在这时存在的压力主要有两个：静岩压力（p_s）和页岩中流体的压力（p_f）。在大多数情况下 $p_s > p_f$，这时压实作用进行得很好；如果 $p_s = p_f$，则压实作用处于平衡状态；如果 p_f 稍大于 p_s，则压实作用就很难进行。

除了压力因素外，孔隙度也是反映压实作用情况的最有用的因素。在压实过程中，页岩的孔隙度是与深度成反比的。图5-3表明孔隙度与深度的关系。从图中可知，在地表孔

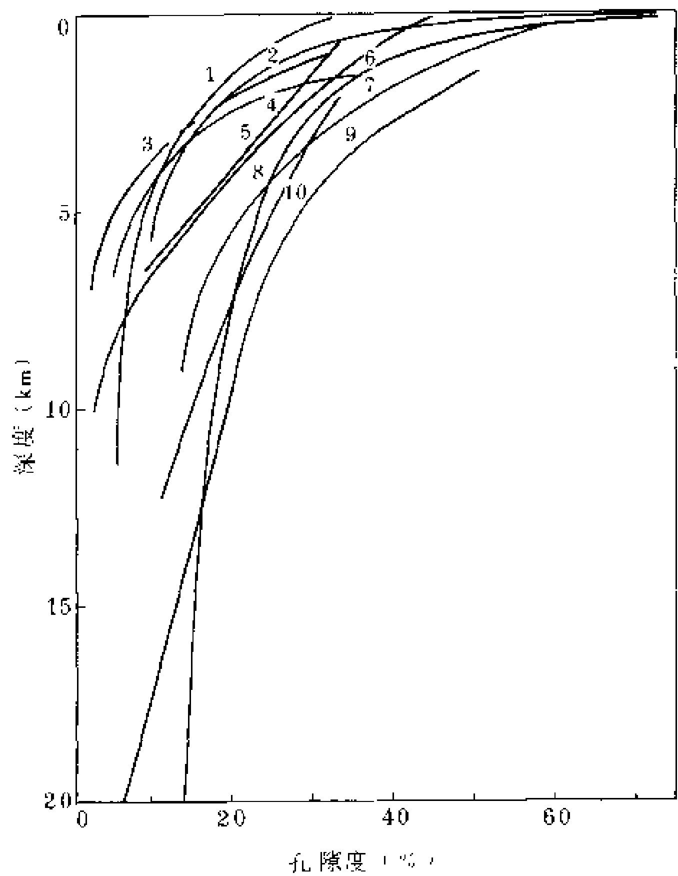


图 5-3 泥质岩和页岩的埋深和孔隙度的关系

（据 Rieke 和 Chilingarina，1974）

隙率为 70％的页岩，下沉到 7500 英尺（1 英尺 = 0.3048m）的深度时，其孔隙率只有 20％（图中曲线 6）。

从原始沉积物到具有均匀分布的孔隙的地层所需的时间，称为过渡时间。对于岩性均匀的岩石而言，过渡时间随孔隙度的增加而增加。

K. Magara（1978）曾对日本第三纪页岩的孔隙度与过渡时间的关系作过详细研究，结果见图 5-4。该图表明孔隙度越大，所需过渡时间也越长。当知道了岩石的孔隙度后，从中可以了解层间水的排放和流动情况。

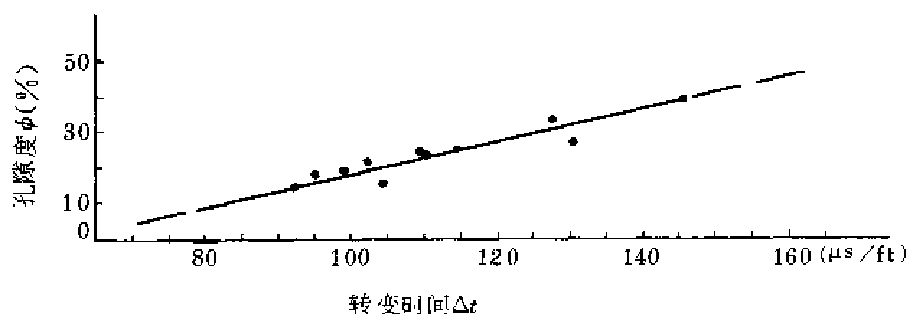
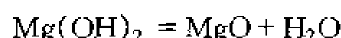


图 5-4　日本 Nagaoka 平原泥页岩的孔隙度和转度时间的关系
（据 K. Magara，1978）

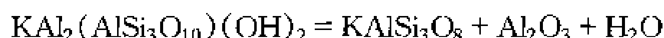
从上面的叙述中可知，在沉积物的压实成岩过程中要放出很多流体，这是地壳中流体的一个来源。

2．变质作用所放出的流体

在变质作用中，原先固定在岩石中的挥发分因变质作用而得以释放出来，举例如下：



$$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$$



$$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2 = KAlSi_3O_8 + Al_2O_3 + H_2O$$



$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$$

在这些变质反应中均可放出 H_2O、CO_2 等流体，这些流体又与岩石中的矿物反应，形成新的变质矿物。

3．岩浆作用中所放出的热液

据研究，岩浆中大约最多含有 5％～6％的 H_2O、CO_2 和其它挥发分。当岩浆上升时，温度和压力也随之下降，这时，它们所含的流体就会释放出来，形成我们通常所说的岩浆热液。这种热液可以位于岩浆的顶部，也可以进入原先的构造裂隙中，形成我们现在所见的各种各样的脉。

在地壳中进行的三大地质作用——沉积作用、变质作用和岩浆作用过程中，均可释放出流体。根据目前所掌握的知识，从沉积成岩作用过程中所放出的流体最多，而且分布广泛。

4．天水和地下水

在地壳中，除了由“去水”作用（或“去流体”作用）而产生的流体外，水圈中的水（包括天水和地下水）也是地壳中流体的重要来源。地壳中的水还与大气圈、水圈及生物圈处于相对平衡的状态中。

5．构造作用对流体的影响

地壳中的流体并不是处于静止的状态，而是处在一个构造作用的环境中。最近几年来地质学的最大进展在于在大洋深处发现不少热泉、热点、黑烟囱和矿床。这些都是流体作用的地点和结果。板块构造的理论不但解释了地壳的结构构造，同时也为地壳中流体在受到构造作用时所产生的迁移、循环和相互作用提供了理论依据。

哪些构造对流体的流动、迁移影响最大？除了板块构造外，断裂和裂隙是很重要的一种。许多断裂和裂隙构造是流体迁移的通道，例如在古老变质岩中的剪切裂隙带是许多变质流体流动的通道。在许多沉积岩中，层间常是很好的流动通道。岩石的渗透率或孔隙度常是鉴定其流体通量的重要指标。我们常说的透水层或夹水层（不透水层）就包含着流体流动这个因素。

Fyfe 等人认为，流体的压力也可以使岩石发生变形而产生各种弯曲的断裂，这些断裂甚至具有光滑的曲面。当这些断裂形成之后，流体又可沿这些裂隙流动。

从上面的叙述可以知道，地壳中的流体可以通过去水作用，通过不同的环节产生出来。这些流体在成分、物理化学参数及产状等方面可以有很大的不同。但是它们都是地质过程的产物。

四、地壳中流体的分类

地壳中的流体可按其化学成分、产状及成因来分类。

1．化学成分分类

按照流体的化学成分，地壳中的流体主要包括如下几类：

（1）岩浆-硅酸盐流体；

（2）H_2O；

（3）H_2O-NaCl，这里 NaCl 代表溶于水中的所有盐类；

（4）H_2O-NaCl-CO_2；

（5）有机流体，如石油和天然气等。

2．产状和成因分类

（1）岩浆热液；

（2）变质流体；

（3）海水（大洋海水）；

（4）热卤水（包括原生水和同生水）；

（5）地下水（包括大气降水）；

（6）石油和天然气；

（7）硅酸盐岩浆。

本章只择与成矿作用密切相关的流体，如岩浆水、变质水和热卤水等作详细论述。

下面我们把几种重要的流体作一简述。

（1）大洋水　包括大洋及与其邻近且相连的大海中的水，而像目前世界上存在的内陆海，如死海、黑海中的海水则不属于现代大洋海水的范围，但它们可能是古大洋水。

（2）大气降水　由大气降水来的水（不管其是哪个年代降的水）包括雨水、雪、冰、河水、湖水以及大多数低温的浅处的地下水，这种大气降水是水圈与大气圈相互作用的产物。

（3）原生水或同生水　指当沉积物形成时存在于空隙和孔隙中的水。同生水的定义常被误用于任何孔隙水或地层水。实际上，如果孔隙水不是来源于海水，则我们很难确定和区分这种水是与沉积作用同时捕获的水（即同生水）还是稍后的时候进入孔隙或空隙中的水（即孔隙水或地层水）。因而我们把同生水狭义地理解为一种古海水，这种古海水与地层的成因相同，且与其处于平衡状态。

（4）地层水　我们把在地层的孔隙或层间存在的水，统称为地层水，不管其成因和年代如何，也就是说地层水包括了同生水和后来进入地层的水。

（5）变质水　与变质岩处于平衡状态的或者在变质岩经历脱水作用时释放出来的水，叫做变质水。

（6）初始水　指在地球形成时存在的水或者来自地球的地幔、地核的水，这种水从未与现在地球的水圈发生相互作用。

（7）热液水　指任何成因或来源的热的水溶液。如果我们能把热液中的水的来源搞清楚的话，那么根据其主要来源，可把热液分为岩浆热液、海水热液、热卤水、地热水等。

（8）外来水　对现在所存在的体系或环境来说是外来的任何一种水称之为外来水。例如在蛇绿岩套中的热海水即为外来水。又如在冲断层发生时，一种成因未知的外来水可以通过冲断层的下盘迁移到冲断层的上盘并与其流过和容纳这种水的矿物和岩石发生相互作用。

第二节　流体和岩石的相互作用

流体和岩石的相互作用是形成成矿流体的一个重要条件。这里所说的流体和岩石的相互作用是指在一定的温度、压力条件下流体与岩石中的矿物起反应，使原来的矿物组合转变为在新的条件下更加稳定的矿物组合。在这个过程中，流体的成分也随之发生了改变，成为与这组新矿物相平衡的流体。

对流体与矿物、岩石的相互作用的研究是最近10到20年间才开展起来的，并且召开过5次国际性的学术会议，发表了许多论文和著作。下面仅举几例来说明研究情况。

一、太古宙绿岩带成矿流体与岩石的相互作用简述

在加拿大的Abitibi太古宙绿岩带，产出许多金矿。形成金矿的成矿流体沿剪切带上升，与其两侧的岩石发生了反应，形成了典型的蚀变带，蚀变类型包括铁白云石化、钠长石化、绿云母（含Cr或V的云母）化及黄铁矿化。如果剪切带的围岩为镁铁质火山岩和侵入岩，流体（H_2O-CO_2-NaCl）与其发生相互作用时会使斜长石、辉石和钠长石发生分解。在蚀变作用开始时形成铁白云母、方解石和绿泥石，再继续反应会形成铁白云石、绿泥石和绢云母，最后，也许只形成绿云母（见图5-5，具体反应见本书剪切带和成矿作用一章）。

二、海水与玄武岩的相互作用

在研究水-岩相互作用问题时，通常选择大洋玄武岩或玄武质熔岩作为主要研究对象，这是因为，从海底喷出的玄武岩或玄武质熔岩，从一开始喷出就和海水接触，发生了相互作用与反应；同时，大洋底的玄武岩在其成岩期及成岩后仅仅与海水发生过作用，基本没有其他地质作用的叠加。

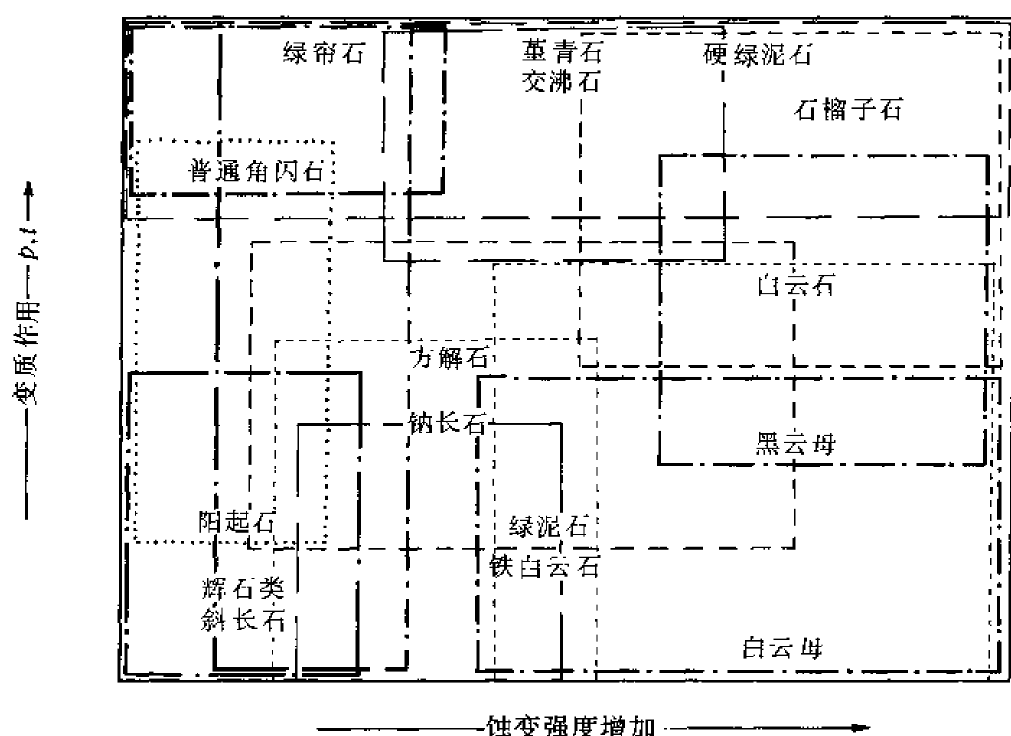


图 5-5 镁铁质火山岩与流体相互作用及变质作用时所产生的矿物示意图

(据 Colvine et al., 1988)

在研究海水成分时，我们可发现它的两个特点：①海水是 NaCl 含量高的水体，它的主要供给源是淡水（大气降水、江河水），二者在盐度和主要离子成分的种类与含量上存在着较大的差异；②不论是现代海水，还是 500Ma 前的海水，其组成成分和含量保持相对稳定。

上述两个基本特点表明，在海水中海水与其他相的界面附近持续发生着一些重要的化学反应和地球化学作用，这些作用导致了海水成分与其供给源之间的差异，也使海水的成分保持了相对的恒定。

在讨论控制海水化学成分的因素时，除考虑不同水体间的混合作用（如江河水的注入、南极冰川的熔化、大洋底层流与表层之间的交换、雨水的注入等）及陆源物质的溶解、沉淀反应外，还要考虑海洋生物和海底玄武岩与海水的相互作用。应当建立一系列半定量和定量模式来描述这些作用。这些模式中，比较重要的有化学平衡模式、稳定态模式、动力学模式等。许多学者已进行过有关的研究，如 Sillen（1967）采用化学平衡模式，Holland 等人（1972）采用稳定态模式，Broecger（1971）则采用动力学模式进行过研究。前二者的模式考虑了海水和海底沉积物之间的化学反应；后者的模式强调了单个组分供给的速率，以及这些组分与岩石、生物的反应，其核心是混合循环的动力学作用。

上述各种作用中，与形成成矿流体关系最为密切的作用是海水-玄武岩的相互作用。如许多研究表明的那样，现代海底沉积的硫化物或硫化物矿床、黑矿及塞浦路斯型黄铁矿等矿床均与这种作用有关。G. Thompson（1984）曾对这方面的研究作过总结，指出海水和玄武岩相互作用的化学反应的本质和离子交换的总量取决于反应的温度和反应物的比例，亦即取决于反应地点离热源的距离以及海水循环的模式。

我们先介绍玄武岩在海底的地质产状。海底玄武岩可有四种产状：①分布于大洋中脊的轴部，这个部位温度相对较高，但水的流量相对较小；②位于大洋中脊的两侧，处于中等温度和水流量的条件下；③远离洋中脊的海底平原部位，位于深部的玄武岩处于低温和低海水流量的条件下；④在远离洋中脊的部位，与海水直接接触的玄武岩处于低温和高海水流量的条件下。

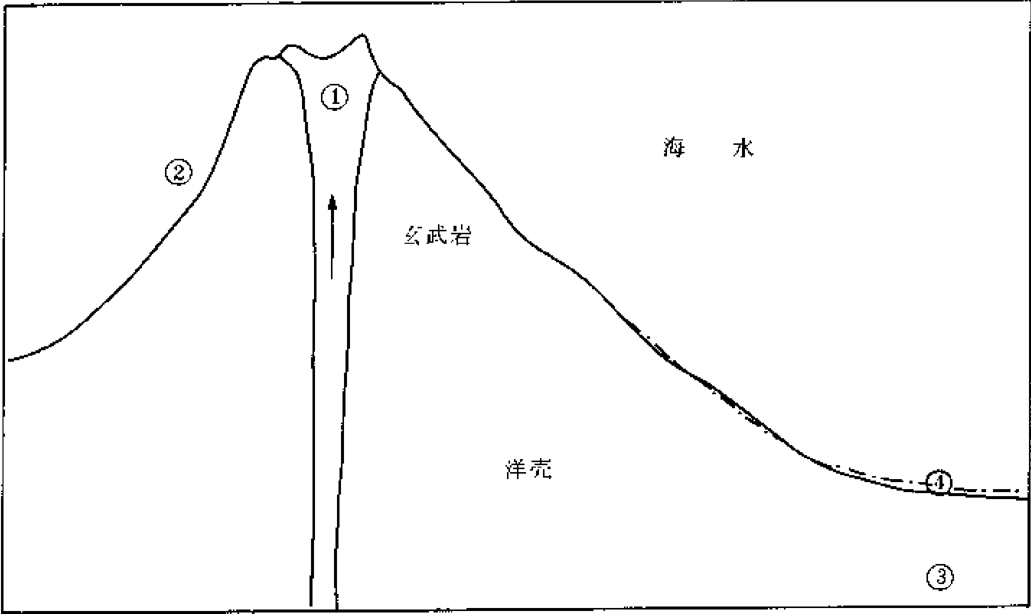


图 5-6 大洋玄武岩与海水相互作用的四种情况

图中带圆圈数字的意义见正文

图 5-6 表示了这四种玄武岩与海水的相对位置。相应地，海底玄武岩与海水的作用也有下面四种情况：①高温（>100℃），低的海水通量，位于扩张中心的轴部；②中温，中等海水通量，位于扩张中心的两侧；③低温，低的海水通量，位于深部的基底玄武岩；④低温，高的海水通量，位于基底玄武岩的表面。

随着作用程度的不同，原来新鲜的玄武岩可变成四种新的岩石，即角闪岩、绿片岩、沸石岩和褐砂岩。这四种岩石也可进一步蚀变成其他岩石。

表 5-1 列出了玄武岩的变质相及相应的变质矿物组合。下面以绿片岩相为例具体探讨一下海水与玄武岩相互作用的情况。

表 5-1 玄武岩的变质相及每个相中观察到的矿物组合

变质相	变质矿物组合
海解岩相	绿鳞石、钙十字沸石、皂石、橙玄玻璃、蒙脱石、绿脱石、Fe-Mn 氢氧化物、正长石
沸石相	方沸石、辉沸石、片沸石、钠沸石-中沸石-钙沸石、绿沸石-蒙脱石、皂石
葡萄石-绿纤石相	葡萄石、绿泥石、方解石、浊沸石、绿帘石
绿片岩相	钠长石、阳起石、绿泥石、绿帘石、石英、榍石、角闪石、石棉、透闪石、磁铁矿、绿脱石
角闪岩相	角闪石、斜长石、阳起石、石英、白钛石、绿泥石、磷灰石、黑云母、绿帘石、磁铁矿、榍石

从玄武岩蚀变为绿片岩相的过程如下：

玄武岩中矿物	绿片岩中矿物

斜长石⟶钠长石⟶绿泥石

斜长石⟶钠长石＋绿帘石

斜长石＋辉石⟶绿帘石＋绿泥石

橄榄石⟶绿泥石＋黄铁矿

辉　石⟶阳起石

基性玻璃⟶绿泥石⟶阳起石＋绿泥石

除形成上述矿物组合外，同时也可以在绿片岩中形成一些小脉，这些小脉中的矿物包括绿泥石、阳起石、绿帘石、石英和黄铁矿，偶尔可见闪锌矿、方铅矿和黄铜矿。

在这种相互作用中，海水和玄武岩中的元素也发生了交换。玄武岩从海水中汲取Mg，其数量级为1～$10g/100cm^3$；Ca则从玄武岩中淋滤出来进入海水；K、Si、B、Li也从玄武岩中淋滤出来，部分进入海水，而绝大部分则就地沉淀，形成新的矿物；其他元素如Na、Fe、Mn、Sr、Ba、Co、Cr、Ni则视不同的矿物而发生变化。实验表明，Na的得失还与水的流量有关，当水/岩石的比值小于10时，Na进入岩石，当该比值大于10时，Na进入海水。

海水和岩石比值还在某种程度上制约了蚀变形成的矿物组合。Mottle（1982）根据海底观察、岩心研究和实验，指出海水流量与矿物共生组合间存在下述关系：

水/岩石	矿物共生组合
0～2	绿泥石＋钠长石＋绿帘石＋阳起石
2～35	绿泥石＋钠长石＋绿帘石＋阳起石＋石英
35～50	绿泥石＋钠长石＋石英
＞50	绿泥石＋石英

以上表明随着海水流量的增加，石英出现，绿帘石、阳起石和钠长石依次消失。

玄武岩与海水的作用，不仅在海底表面存在，而且延伸到海底表面以下一定深度的玄武岩中。表5-2至表5-4列出了大西洋中417A和418A观察点岩心中得出的结果。在

表5-2　玄武岩和海水相互作用的化学交换（据DSDP417A观察点的资料）

组分或元素	质量上的变化 (g/100mL)①	年质量交换 ($g/mL\times10^{-9}$)②	元素通量 ($10^{14}g/a$)③
SiO_2	−7.1	−23.7	Si　−0.22
MgO	−3.0	−10.0	Mg　−0.11
CaO	−11.2	−37.3	Ca　−0.47
Na_2O	−0.9	−3.0	Na　−0.04
K_2O	+4.5	+15.0	K　+0.22
P_2O_5	+0.3	+1.0	P　+0.008
	($g/100mL\times10^{-4}$)	($g/mL\times10^{-12}$)	($10^{12}g/a$)
Rb	+73	+24	+4.23
Ba	+190	+63	+1.10
B	+88	+29	+5.12
Li	+64	+21	+3.70

①假定体积恒定，岩石的密度从极少蚀变的岩石的$2.9g/cm^3$变化到$2.73g/cm^3$；②假定蚀变在3Ma内完或；③假定200m厚的这种玄武岩洋壳在3Ma中参与了这种相互作用。

表 5-3　玄武岩和海水相互作用的化学交换（据 DSDP418A 观察点的资料）

组分或元素	质量上的变化 (g/100mL)①	年质量交换 ($g/mL\times10^{-9}$)②	元素通量 ($10^{14}g/a$)③
SiO_2	−7.5	−25.1	Si　−0.517
MgO	−2.9	−9.7	Mg　−0.258
CaO	−0.8	−2.6	Ca　−0.819
Na_2O	+1.0	+3.5	Na　+0.115
K_2O	+0.75	+2.5	K　+0.092
P_2O_5	+0.015	+0.05	P　+0.001
H_2O	+1.5	+4.9	H_2O　+0.216
CO_2	+1.4	+4.6	CO_2　+0.202
	($g/100mL\times10^{-4}$)	($g/mL\times10^{-12}$)	($10^{10}g/a$)
Rb	+9.5	+3.1	+1.37
Ba	+18.6	+6.2	+2.73
B	+18.2	+6.1	+2.69
Li	+16.4	+5.5	+2.42

①假定体积恒定，岩石的密度从极少蚀变的岩石的 $2.9g/cm^3$ 变化到 $2.8g/cm^3$；②假定蚀变在 3Ma 中完成；③假定 500m 厚的这种玄武岩洋壳在 3Ma 中参与了这种相互作用。

表 5-4　不同温度下玄武岩和海水相互作用时观察到的化学变化

岩石增加的元素	岩石失去的元素
低温时（<100℃）	
H_2O	Si
K	Ca
P	Mg
Mn	
(Fe)①	(Na)
B、Li、Rb、Cs、U	(Sr)
Cu、LREE、(Ba)	
高温时（>150℃）	
H_2O	Si
Mg	Ca
(S)	K
	Mn、(Fe)
	B、Li、Rb、Cs、Ba、Sr
	(Cu)、(Ni)、(Zn)、(U)

①括号中的元素，并不经常显出它们增加或失去，可能取决于除温度以外的其他因素，如氧化还原条件、水/岩比值、硫化物或其他相的存在等。

417A、418A 处岩石的年龄为 110Ma，钻探深度 600m。表中给出了从 100m 到 600m 处样品的分析结果。结果表明，岩石失去了 Si、Mg、Ca，得到了 K、P、H_2O 和 CO_2 以及 Rb、Ba、B、Li 等元素。在海底表面以下 600m 深的地方的玄武岩和海水的作用属于低温和低水流量的类型。表 5-4 列出了温度不同时，海水与玄武岩反应的结果，表明在低温时岩石净增的元素多，面在高温时岩石净增的只有 Mg、H_2O，而迁移到海水中的元素猛增。这说明温度高有利于元素从玄武岩向海水迁移。

如果从玄武岩-海水作用的整个温度范围来看，可得到这样一种认识：在海水-玄武岩反应过程中，岩石失去 Si、Ca、Ba、Li、Fe、Mn、Cu、Ni 和 Zn，而得到 Mg、K、B、Rb、H_2O、Cs 和 U，Na 元素的得失与水的流量有关。

上述资料表明，海水和玄武岩的相互作用在时间和空间上都相当广泛；反应的温度范围也比较大，从冷海水温度（远离热源的海底）一直到 400℃（海底扩张中心），但对海底热液体系来说，温度范围在 100～400℃ 的反应是最重要的；整个反应过程可能要持续若干百万年才能达到平衡。

海底热液循环体系的形成是与形成新洋壳的海底火山旋回相联系的，其规模取决于在扩张轴下面的岩浆房的大小、形状和岩浆活动的持续时间。

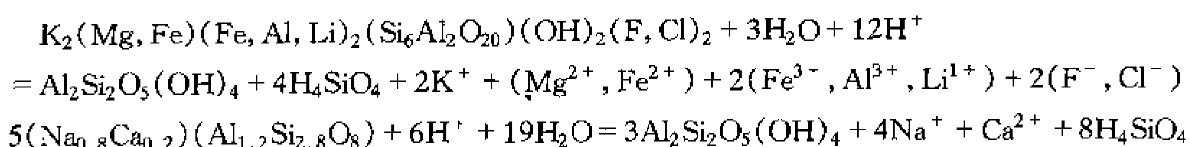
玄武岩和海水的化学反应和热液的通量，主要取决于反应的温度和水-岩比，而温度和水-岩比又取决于热液循环反应的位置以及与热源的距离。按照温度和水-岩比，海水与玄武岩的反应大致可分为四种情况（图 5-6）。

海水和玄武岩作用的结果，使得玄武岩蚀变为角闪岩相、绿片岩相、葡萄石-绿纤石相、沸石相和褐砂岩相的一系列蚀变岩。同时，玄武岩和海水的组分也发生了相互交换。

三、花岗岩与地下水的相互作用

花岗岩是地球上特有的岩石，许多矿床是与花岗岩有关的。在花岗岩浆侵入过程或花岗岩化作用过程中，围岩中被加热的地下水及其本身携带的岩浆热液或花岗岩化热液，就会与围岩及花岗岩本身（甚至包括花岗岩浆）发生广泛的水-岩反应。在花岗岩冷却定位以后地下水也会与它发生广泛的水-岩相互作用。研究表明，与花岗岩有关的许多矿床的成矿流体就是在这类水-岩反应过程中形成的。不过花岗岩与地下水的相互作用比玄武岩与海水间的相互作用要复杂得多。

W. M. Edmunds 等人（1985）选择美国 Cornwall 地区的花岗岩进行了水-岩反应研究。该地区花岗岩中的地下水矿化度高达 19.3g/L，温度在 52℃ 左右，是一种地下热卤水，与常见的成矿流体相近。W. M. Edmunds 经过地质观察和实验研究认为，这种卤水是地下水与热的“干”花岗岩反应形成的。他的实验是这样进行的，即将取自地下深处 2000m 处的花岗岩岩心样品置于淋滤高压釜中加热，并用循环泵将普通地下水打入高压釜中与花岗岩样品进行自循环反应，反应 1500 小时后，对反应后的花岗岩样品和自循环地下水分别进行分析鉴定。结果表明，在上述实验条件下，地下水主要和花岗岩中的斜长石与黑云母发生反应。反应方程式如下：



$$K_2(Mg,Fe)(Fe,Al,Li)_2(Si_6Al_2O_{20})(OH)_2(F,Cl)_2 + 3H_2O + 12H^+$$
$$= Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4H_4SiO_4 + 2K^+ + (Mg^{2+},Fe^{2+}) + 2(Fe^{3-},Al^{3+},Li^{1+}) + 2(F^-,Cl^-)$$
$$5(Na_{0.8}Ca_{0.2})(Al_{1.2}Si_{2.8}O_8) + 6H^+ + 19H_2O = 3Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4Na^+ + Ca^{2+} + 8H_4SiO_4$$

表 5-5 列出了地下水与 Carnmenellis 花岗岩相互作用的结果。在 Carnmenellis 及其邻区，分布着 4 个正在开采的产在花岗岩内的锡矿。样品取自这 4 个锡矿的不同深度的地下热水，作为对比也在地表浅处的地下水中取了样。对比两种水的性质，得出如下几点结论：①深部的地下水（240～690m 深处）实际上已是一种热卤水，其总的矿化度比浅部地下水高出 2～260 倍；②深部地下水中 Na 无论在含量上，还是在所占成分百分比上均有明显的增加，Ca、K、Li、Mg 等阳离子也有明显的增加；③阴离子中 Cl^- 的含量大大增加，HCO_3^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、F^- 也有所增加；④Fe、Mn 的离子含量有很大的增加，其他金属离子如 Cu^{2+}、Ni^{2+} 等也有所增加。这种情况与 Edmunds 等人的实验结果十分相似。但我们列出的反应式毕竟是简化了的化学式，实际情况要复杂得多。

表 5-5　Carnmenellis 花岗岩中 4 个锡矿中的地下水成分

分析项目	Wellington 矿	Pendarves 矿	Wheal Jane 矿	南 Crofty 矿	浅部地下水	
深度（m）	240	260	300	690	30	41
流速（m/s）	15	0.5	10	3.5	—	—
温度（℃）	21.6	21.4	39.5	41.5	10.8	10.5
pH	5.6	6.9	6.4	6.5	4.92	—
Na（mg/L）	125	29	1250	4300	14	12
K（mg/L）	12	3.1	72.0	180	2.8	4.0
Li（mg/L）	3.55	0.06	26.0	125	<0.01	<0.01
Ca（mg/L）	93	18	835	2470	7	13
Mg（mg/L）	11.9	5.0	22.0	73.0	2.7	2.4
Sr（mg/L）	1.43	0.06	12.8	40.0	<0.06	0.23
HCO_3^-（mg/L）	9	67	21	68	4	9
NO_3^-（mg/L）	11.2	8.3	10	<0.2	2.1	26.0
SO_4^{2-}（mg/L）	275	38	148	145	15	17
Cl（mg/L）	287	32	3300	11500	25	21
F（mg/L）	0.29	2.90	3.30	2.70	<0.1	0.11
Br（mg/L）	0.9	<0.3	—	43.70	—	
B（mg/L）	0.80	<0.01	3.3	11.0	—	
SiO_2（mg/L）	19.2	34.2	28.4	34.2		
Fe（mg/L）	43.0	0.62	22.4	4.75	0.28	0.014
Mn（mg/L）	2.90	0.30	4.00	4.50	0.031	0.008

续表

分析项目	Wellington矿	Pendarves矿	Wheal Jane矿	南Crofty矿	浅部地下水	
Cu (mg/L)	0.024	0.002	0.005	0.023	0.004	0.027
Ni (mg/L)	0.134	0.007	0.027	0.190	0.002	0.0015
总矿化度	885	230	5747	19002	73	105
离子平衡	+1.3	-4.1	+4.2	-0.4	-4.9	-1.3
δD_{SMOW} (‰)	-35	-38	-31	-29		
$\delta^{18}O_{SMOW}$ (‰)	-5.4	-5.2	-5.7	-5.2		
^{3}H (TU)	—	—	6.6	7.4		
^{4}He	1360	24	—	21100		

表5-6列出了对干而热的花岗岩与水进行循环反应实验后水的成分分析数据。从中可看出，经过1008到4032小时的水-岩反应，水的总矿化度比反应前的增加了1.8～1.9倍，pH值从7增加到了9。从组分上的增减来看，Na、Li、Cl、SO_4^{2-}、HCO_3^-、Si和B的含量增加，表示这些元素从岩石进入了溶液；Ca、K、Mg的含量减少，表示这些元素结合到了矿物中。

表5-6　干和热的花岗岩与水反应后水的化学分析结果

项　　目	实验前的水	实验后的水		
		A	B	C
实验时间 (h)	—	1008	2590	4032
流速 (m/s)	25	6	4.5	3.5
流动水体积 (m)	—	79000	158000	175000
pH	7.00	9.10	9.07	9.11
Na (mg/L)	23.1	66	62	63
K (mg/L)	3.3	2.0	2.0	1.8
Ca (mg/L)	12.7	10.2	10.5	10.2
Mg (mg/L)	2.16	未测	0.06	0.06
Li (mg/L)	0.037	0.195	0.194	0.194
HCO_3^- (mg/L)	28.2	72	66	68
SO_4^{2-} (mg/L)	17.2	19.4	22.3	20.1
Cl (mg/L)	26.9	43.1	37.7	45.6

续表

项　　目	实验前的水	实验后的水		
		A	B	C
B (mg/L)	0.02	0.14	0.09	0.10
Si (mg/L)	4.05	14.0	13.5	13.5
Al (mg/L)	0.14	0.16	0.26	0.13
总矿化度	118	227	215	223

注：表中 HCO_3^- 代表所有的碱度。

表 5-7 是浅部的地下水与矿区水化学成分的对比。从表中可以看出，从浅部地下水到矿区水和干热岩体中的水，总的矿化度增加了 25.7～213.5 倍，组分上 Na、K、Li、Ca、Mg、Sr、Fe、Mn、Cu、Ni 等的绝对量均有很大的增加，阴离子如 Cl^-、HCO_3^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、F^-、Br^-等也有很大的增加。增加的倍数从 1.5 倍到 12500 倍不等，最大的是 Cl、Li，其次是 Na、Ca、Sr 和 Mn。NO_3^- 的含量减少。

表 5-7　几种与花岗岩相关的水的成分 (mg/L)

组　　分	矿　区　水	干热岩体中的水	浅部地下水
Na	468.00	4300	13.0
K	29.03	180	3.4
Li	9.87	125	<0.01
Ca	315.33	2470	10.0
Mg	12.97	73.0	2.55
Sr	4.76	40.0	<0.15
HCO_3^-	32.33	68.0	6.5
NO_3	9.83	<0.2	14.05
SO_4^{2-}	153.67	145.0	16.0
Cl	1206.33	11500.0	23.0
F	2.16	2.70	<0.1
Br	0.40	43.0	—
B	1.37	11.0	—
SiO_2	27.27	34.2	—
Fe	22.01	4.75	0.15
Mn	2.40	4.50	0.02
Cu	0.01	0.023	0.016
Ni	0.05	0.190	0.002
总矿化度	2287.33	19002	89.0

第三节 成矿流体举例

地壳的流体经过水-岩作用和其它地质作用形成成矿流体，矿质从成矿流体中沉淀出来形成矿床。同一种矿床可能会有不同性质和来源的成矿流体起作用，显示出成矿作用的多元性和复杂性。下面我们介绍岩浆热液、变质流体和热卤水等几种主要的成矿流体，并简要叙述与它们有关的矿床。

一、岩浆热液及其成矿作用

1. 岩浆热液的定义

岩浆热液是指由岩浆或熔融体在其演化过程中分异形成的流体。广义的岩浆热液是指所有与岩浆作用有关的热液，包括由岩浆液态不混溶作用分异出来的热液和岩浆在结晶分异作用过程中分异出来的热液，也包括一些与岩浆达到同位素平衡的围岩中的热流体。研究表明，岩浆热液是一种以水为主体，富含多种挥发分和成矿元素的热流体。

岩浆热液是一个大类，与不同来源的岩浆有关的岩浆热液的性质和成矿专属性也有较大的差异。然而，初始岩浆热液并不是孤立存在的，它与周围的环境处于一个不断反应而趋于平衡的状态之中，是一个复杂的多元的体系。

2. 岩浆热液的成分和主要的热力学性质

岩浆热液的成分是一项很重要的研究内容。由于研究对象的特殊性，我们很难直接得到这些数据，但可通过其它一些方法获得。如对火山喷气的直接测定，对火山玻璃中挥发分的测定，对岩浆岩中流体包裹体的成分测定，以及将这些结果与其它热液流体对比等，均能得到有关岩浆热液组成的定性或半定量的资料。

Henley（1984）把地热水和其它地壳中流体的成分投影到$\sum CO_2$-Cl-SO_4图上，结果表明与岩浆作用有关的热液集中在富含Cl和CO_2的水的区域内。

岩浆热液活动的压力范围主要在$1000\times10^5\sim2000\times10^5$Pa左右，也就是说它存在的深度不超过地下7～8km，温度为100～800℃。过高的温压条件会使岩浆热液重新溶解到岩浆体系中去，而不表现出单独活动的性质。根据岩浆热液的成分，可用NaCl-H_2O-CO_2-SiO_2体系来描述其热力学性质。

3. 岩浆分异出热液的过程

Burham（1979）认为常见的长英质岩浆中，水含量范围一般在2.5%～6.5%之间，平均3.0%左右。图5-7表示水在几种硅酸盐岩浆中的溶解度，它随着压力的增加而增大。压力降低，水就会从岩浆中释放出来，形成溶有Na、K、Ca、Mg、Cl、F、CO_3^{2-}、HCO_3^-、HS^-的岩浆热液。

对含水硅酸盐熔融体的拉曼光谱、红外光谱和小角度X-衍射结构测定表明，水在其中是以羟基离子的形式存在的。这种水可认为是初始岩浆水，压力降低或结晶作用可使这部分水从岩浆中释放出来。

此外，岩浆和其他来源的水反应也可以形成具有岩浆水性质的热液。很显然，这种水并不是真正意义上的岩浆水[1]，而是与岩浆达到了同位素平衡的其他来源的水体。下面介

[1] 涂光炽，1992，稳定同位素在矿床学中应用的若干问题（内部报告）。

绍一种岩浆与水的可能的反应机理。

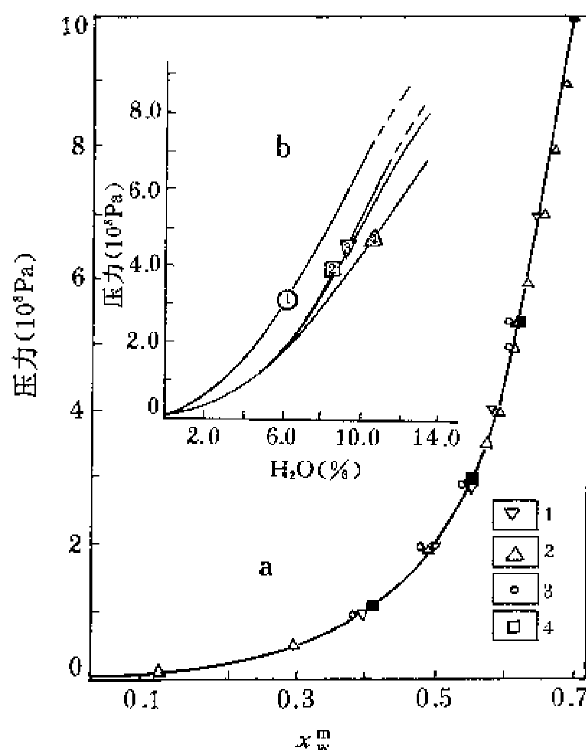
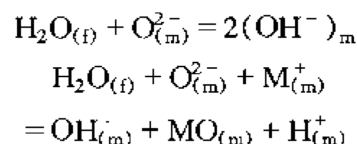


图 5-7 水在硅酸盐熔浆中的溶解度

(据 Burham, 1979)

a: 1—钠长石熔浆; 2—含锂伟晶岩熔浆; 3—安山岩熔浆; 4—1100℃时 H_2O 在玄武岩熔浆中的溶解度。b: H_2O 在玄武岩熔浆(1100℃)、安山岩熔浆(1100℃)、钠长石熔浆(700～800℃)和含锂伟晶岩熔浆(660～720℃)中的质量百分比溶解度

对于硅酸盐熔融体来说，基本的结构单元是由硅(铝)和氧组成的硅(铝)氧四面体。在这个四面体中，氧占据四个顶端的位置，处于两种状态，一种是与其它四面体共用，一种是不与其它四面体共用。前者称为桥氧，连接两个硅氧四面体的化学键称为桥氧键，后者称为非桥氧。岩浆熔体中如桥氧的数目多，则熔体的聚合程度就高。如果加入一种原子或离子能断开桥氧键，则岩浆熔融体的聚合程度就会降低，相应地岩浆的粘度也降低。因此，水与岩浆熔体的反应实际上起了断开桥氧键的作用。其可能的溶解反应如下：



$$H_2O_{(f)} + O^{2-}_{(m)} = 2(OH^-)_m$$

$$H_2O_{(f)} + O^{2-}_{(m)} + M^+_{(m)} = OH^-_{(m)} + MO_{(m)} + H^+_{(m)}$$

式中 f 代表水溶液相，m 代表熔体相，M 代表一价金属离子。

反应式表明水与熔体中的氧发生反应，形成羟基离子。如果这个氧是桥氧，则一个桥氧被两个羟基离子所取代，结果使桥氧键被破坏。当四面体中心离子是三价的铝离子时，水与熔体的反应按第二个反应式进行。在这个反应过程中水与岩浆熔体也进行了广泛的同位素交换，使水变成具有岩浆水性质的热流体。它随着岩浆的冷却而释放出来，形成所谓的岩浆热液。

4. 岩浆分异出热液的证据

如何证明岩浆分异出热液这一理论，有关方面的工作已有不少进展，如实验地球化学、地质研究等。但问题似乎并未完全解决。如华南燕山期花岗岩中的含钨石英脉，从空间(产于花岗岩中)和时间上(晚于花岗岩)，与该燕山期花岗岩有密切关系(卢焕章，1986)，但进一步探究花岗岩是怎样分异出热液时，又难以作出肯定回答。岩浆和热液是两个截然不同的体系，在热力学上可简单地用 SiO_2-Na_2O-K_2O-Al_2O_3-CaO-MgO-FeO-TiO_2-P_2O_5 体系代表岩浆，而用 H_2O-$NaCl$-CO_2 体系代表热液流体(在此把 NaCl 看作溶于水的盐的总浓度)。如果岩浆能够分异出热液，则必然存在这样一个过程，在这个过程中硅酸盐熔融体与其分异出的热液共存。我们的工作证实存在这样一个过程，其代表就是流体熔融包裹体。

流体熔融包裹体(卢焕章，1990)是一种含有气相和液相的熔融包裹体，或者指熔融

包裹体与流体包裹体共存，且为同一成因的包裹体组。这种包裹体是在岩浆分异流体的过程中被捕获的，其成因有两种：其一捕获自不均匀体系，具不混溶包裹体的特征；其二捕获自均匀体系，但圈闭后经过演化，在熔体相中分异出流体相。这种包裹体是岩浆分异出热液的直接证据，在西藏某火山岩和花岗岩中，在南极罗斯岛玄武岩中，在新疆阿勒泰伟晶岩和加拿大的坦科伟晶岩中，以及在许多斑岩型矿床的斑岩体中均可发现这类包裹体。

我们最近对新疆阿勒泰伟晶岩（3 号脉）的研究表明（卢焕章，1995），按照包裹体类型可将其分为三个带：外带以熔融包裹体为主，中间带主要是流体-熔融包裹体组合，中心带为各类流体包裹体组合。这个实例全面地概括了岩浆演化到热液的全过程。

从岩浆演化到热液的另一个证据是似伟晶岩，这种似伟晶岩多产在含 Nb、Ta、W、Sn、Mo、Bi 花岗岩的顶部，可分出几个带来：即块体石英带、石英长石带和细晶岩带。块体石英带和石英长石带的石英矿物具有梳状结构，也称为梳状石英层。它的许多特征表明是岩浆-岩浆热液的产物，形成于岩浆演化到热液的阶段。例如，它具有与岩浆的塑性形变一致的形变特征，与其共生的细晶岩或斑状细晶岩具有单向凝固结构，产于长英质侵入体的顶端并与热液矿床相邻，与主岩体一样富含氟或亲氟元素等。

5．与岩浆热液有关的成矿作用

随着研究工作的深入，一些热液矿床已可明确地看作是与岩浆热液有关的成矿作用形成的，例如与花岗岩类有关的一些 W、Sn、Bi、Mo 等热液矿床、斑岩型矿床和伟晶岩型矿床等。其中，最典型的是斑岩型矿床的成矿作用：从岩浆中分异出的热液直接参与了成矿过程；岩浆活动加热周围的地下水，使之变成成矿流体。

赵斌等（1993）从岩石熔融实验、野外地质特征及包裹体特征几方面证明长江中下游与铁铜矿床有关的许多夕卡岩是岩浆成因的；张乾等（1994）从同位素的角度也证实这类夕卡岩矿床的成矿物质具有深部来源的特点。因此，我们也可以推测至少有一类夕卡岩矿床是岩浆热液成因的。

二、变质流体及其成矿作用

1．变质流体的主要特征

变质流体是指在变质作用过程中因矿物和岩石的脱水作用（或称去挥发分作用）而形成的流体。它具有以下特征。

(1) 属 H_2O-CO_2 型流体，成分变化范围大，盐度一般小于 3%，CO_2 密度可高达 $1.23g/cm^3$。

(2) 对一种具体的变质流体而言，其成分取决于变质程度和发生去挥发分作用的原岩：一般来说，低级变质作用产生的流体富含 H_2O，高级变质相中产生的流体以高密度 CO_2为主；原岩如为蒸发岩，则放出富含 NaCl 的卤水，原岩如为碳质沉积岩，则放出富含水和二氧化碳的流体。

(3) 从一定变质相中产生的流体，与变质矿物组合及原岩之间处于平衡状态，而与其它围岩不处于平衡状态。不平衡的部分会发生相互反应，结果会改变流体的成分和性质。

2．变质流体的形成

变质流体主要是在变质作用过程中通过矿物的脱水反应形成的，因此，可利用矿物的一系列脱水反应的状态方程来描述。一个脱水反应能否发生，取决于体系的反应自由能。温度和压力以及体系的成分是影响反应的几个重要参数。此外，在地质过程中还要考虑时

间的因素。

大多数的矿物脱水反应是吸热反应，实验表明脱水热大约是每失去 1mol 水，需 10kcal 热量。因此，在高热流值的地质环境中，矿物的脱水反应容易进行，而在低热流值的地质环境里这类反应进行得很缓慢。例如，和花岗岩成分相当的岩石，在脱水反应中能失去占岩石总量 2% 的水。照此计算，若仅靠花岗岩本身放射性衰变产生的热量，则失去 18g 水，需要 1.35Ma 的时间。

压力对脱水反应的影响比较复杂，因为在不同的围压和地质环境条件下，水的分压不同。因此，需将各分压的因素尽可能地考虑进去，才能合理地判定脱水反应是否可以进行及产生了多少流体等。

变质过程中体系的成分对脱水反应的影响主要表现在某些组分的加入会导致脱水反应的温度、压力的降低。例如，当体系中含有石英组分时，白云母可在较低的温度下分解，放出水来。如果白云母只是自身发生分解，则需要较高的温度条件。

在讨论变质流体的形成时，最重要的问题是确定水放出的温度范围、查明演化是连续的还是不连续的、弄清在深埋条件下水是怎样放出来的以及原岩条件等。解决了这些问题，就可以对一个变质过程释放出的流体的量及其性质作出更为精确的描述。

关于变质流体的形成，已做了很多的研究工作。最近，美国的《Earth Sciencese》杂志列了一个专题，用了一期的篇幅来讨论变质流体的问题。

3. 去流体作用和变质相

正如前面讨论的那样，变质作用中的去水过程实际上是固体-固体反应和流体-岩石反应的一个复杂的过程。有关变质岩的分类也是反映了这个过程的。变质作用发生于多种多样的具有不同成因和化学成分的岩石中。因此对变质岩石的分类是基于变质作用的环境，即一定体积的地壳同时发生作用的环境。

由于变质过程是一个接近平衡态的过程，变质矿物组合随着原岩条件的不同在空间上和时间上不断重复，同时，在矿物组成和化学组合之间有恒定的可预测的关系，因此，提出了变质相的概念，用来区别不同强度的变质作用。从而，在变质过程中的去流体作用便可与变质相相联系，利于更定量地讨论特定类型变质流体释放的温度、压力条件及其放出的流体量。在这个方面，基性火成岩的变质作用过程及其变质流体的释放给我们提供了很好的例子。

4. 变质流体、变质作用及其与成矿的关系

已有许多实例表明，流体包裹体成分随变质程度的变化发生有规律的变化。Mullis (1979) 和 Frey (1980) 研究和总结了瑞士中央阿尔卑斯外带以及延伸到 Pennine 高级变质带同构造运动期石英中流体包裹体的组成，认为流体包裹体组成的区域性变化与变质程度的变化有关。

从中级变质岩（角闪岩相）到高级变质岩（麻粒岩相）的边界处，流体包裹体的组成会发生重大变化，从以 H_2O 为主的流体变为以 CO_2 为主的流体，这似乎是一个较普遍的现象。

在高级变质岩和深熔岩石中普遍存在富 CO_2 流体包裹体的事实已为世界各地的研究实例所证实。据此，一些研究者提出大陆岩石圈中流体的分布有一定规律：在近地表区以水为主；向深处，在前进区域变质作用期间，H_2O 逐渐被 CH_4 然后是 CO_2 冲淡；相反，

在下地壳和上地幔的流体包裹体中普遍存在着CO_2，仅偶尔混有少量CH_4或N_2；在地壳上部，流体包裹体在某种程度上反映了围岩的组成，如前述与蒸发岩有关的过饱和卤水和与含石墨变沉积岩共存的CH_4，表明存在一种内部缓冲机制。

在变质流体与成矿作用方面已有许多研究。Crawford（1986）曾总结出变质流体的主要成分（表 5-8，数据主要根据对变质岩中流体包裹体的研究获得）。从表中可知其成分主要为H_2O，占80%以上，其次为CO_2，大约占5%～20%左右，而盐类（以 NaCl 为代表）含量低于2%。

表 5-8 变质流体的主要成分（据包裹体成分）（据 Crawford，1986）

样品号	观测值			计算值	
	x_{H_2O}	x_{CO_2}	x_{NaCl}	$x_{H_2O_a}$	$x_{H_2O_b}$
EG2.3k e	0.79	0.1996	0.0149		
h	0.81	0.18	0.014		
i	0.95	0.05	0.009		
				0.84	0.85
EG2.3t a	0.82	0.17	0.008		
4	0.86	0.13	0.013		
5	0.88	0.11	0.010		
b	0.96	0.04	0.006		

加拿大太古宙金矿床是变质流体成矿的较典型例子（Burrows D. R. et al.，1986、1987）。金矿产在遭受强烈变质作用的太古宙地层中，变质程度从绿片岩相到角闪岩相。形成金矿的变质流体的主要特征是：①流体主要以水为主，成分相当均匀，含有少量的CO_2和CH_4；②成矿流体来源于变质岩，这种变质流体沿剪切带上升时，与围岩发生了反应，形成了非常典型的蚀变组合；③成矿的变质流体的量是相当大的，均是以剪切带作为通道活动的。

三、热卤水和成矿作用

热卤水是指盐度大于50g/L，以 NaCl 为主，并富含 I、Br、B、Rb、Cs、Sr、Ba 及成矿金属元素的天然加热水体。热卤水的温度大多在200℃以下，属于中低温的范围，矿化度最高可达360g/L，且随着矿化度的增高，成矿元素的含量也增高。热卤水可经几种作用形成，可以是海水蒸发浓缩而成，可以是陆相盐湖成因，可以是盐矿溶滤形成，也可以因干旱、半干旱地区地下水长期大陆盐化而形成。不同环境形成的卤水的化学成分和同位素组成有较大的差异，成矿特点也不尽相同。

热卤水作为成矿流体的想法由来已久。在地质实践中，人们发现一类与岩浆作用、变质作用均无多大关系，分布在一定的层位中，但又常呈透镜状和脉状切穿层理的热液矿床是由热卤水形成的。此外，在石油勘探中发现的油田水，实际上都是热卤水，这种热卤水和石油有明显的成因联系；同时许多资料也表明一些大的油气田周围常伴生有规模较大的金属矿床。在现代海底，如红海海底、加利福尼亚索尔顿海海底也都发现有高盐度的卤水，其中含有含量不同的金属（如 Pb、Zn、Cu 等），元素的种类和含量与世界上大多数这类矿床的一致。这些实例表明，热卤水很有可能就是一种成矿流体。

1．热卤水的组成

受围岩、深度、来源、地质作用、成因等因素的影响，地下热卤水的成分是有差异的。表 5-9 至表 5-11 列出了一些地下卤水的化学成分，从中可看出，无论哪一类地下热卤水，其总的组成均是以高钠和高氯为特征的，次要成分主要是钙、镁、钾和硫酸根。

表 5-9　莱州湾滨海平原地下卤水化学成分（韩有松等，1982）

类　型	离子含量（g/L）										
	总　量	Ca^{2+}	K^-	Na^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	Br^-	HCO_3^-	Sr^{2+}	其他
正常海水	35.00	0.413	0.387	10.76	1.294	19.353	2.712	0.067	0.142	0.008	
羊口盐场井水	127.07	1.07	0.985	37.92	5.99	71.76	9.987	0.258			
莱州盐场井水	172.14	0.90	1.41	53.42	7.08	97.67	11.20	0.346			0.114

注：1. 羊口盐场井水为场科研所 1966 年 3 月至 1967 年 2 月 15 个生产井化验的平均值；2. 莱州井水为中国科学院青海盐湖所 1969 年化验的三个井平均值；3. 正常海水引自 R. A. Horne 1969 年"海水化学"。

表 5-10　我国一些油田水的主要阳离子成分及含量（10^{-6}）

元　素	大庆油田水	胜利油田水	大港油田水
Na	127.1	676.1	130.0
Ca	1.29	74.26	2.05
Mg	0.75	26.69	0.95

表 5-11　中密西西比地区的富 Pb、Zn 油田卤水的化学成分及含量

（仅列举 6 个样品的数据）（单位：mg/L）

样　号	SiO_2	Fe	Mn	Pb	Zn	Mg	Ca	Sr	Ba
1	17	79	47	<2	6	3920	34000	1520	25
2		2		<2	5	1860	25300	2310	10
3	37	320	60	3	18	2770	44600	1770	89
4	35	318	60	4	17	2790	47300	1780	100
5		315	52	3	19	2960	45900	1740	110
6		104	16	<2	43	1360	16800	666	29

样　号	Li	Na	K	NH_4^+	Cl	Br	SO_4^{2}	T.D.S	密度（g/cm^3）
1	40	79000	7080	55	198700	2040	176	326400	1.220
2		31000	5770		104000	1300		171500	1.119
3	52	63000	6150	145	200400	2340	128	321600	1.222
4	52	65000	6080	112	197700	2300	143	323500	1.222
5	51	63200	6100	119	196100	2320		318800	1.220
6		52400	551		115300	750		187900	1.129

2．盆地卤水的特征及其与蓄水层中岩石的相互作用

盆地中处于成岩过程的深埋沉积物中的孔隙水，例如在海湾沿岸地区的孔隙水，常以成矿流体源的姿态出现。沉积岩中的许多层状和层控金属硫化物矿床可能是由它们形成的。油田卤水是这种层控和层状金属矿床成矿流体的最直接的样品，它的元素组成、高盐

度的特点、D/H 比值和 $\delta^{18}O$ 值以及温度与这类矿床成矿流体的十分接近。然而，实际上人们对各种油田卤水的性质了解得并不多，而且对其氧化还原状态、pH 值、微量元素和硫的含量还存有争议。因此，如果油田卤水是潜在的成矿流体，则对它的物理化学性质的了解有助于了解由油田卤水转变为成矿流体的条件和环境。

按照盆地卤水的成矿模式（Ohle，1980），与油田水相似的盐水溶液从沉积盆地中沿着蓄水层迁移出来，最终在离盆地边缘 100km 左右远的沉积岩中沉淀出矿床。在这个过程中，溶液在什么时候转变为成矿流体，仍然是个未知数。而且，除上面提到的 pH 值和氧化还原条件等参数不清楚外，对流体在长距离搬运过程中化学成分的变化和导致其发生变化的主要因素也不清楚。但有一个事实是肯定的，即这种成矿流体的数量是非常大的，且在从蓄水层到成矿地点的迁移过程中，与所流经的岩石发生过程度不同的相互作用。

比较油田卤水（表 5-12）和密西西比河谷矿床闪锌矿中流体包裹体的成分，可以看出二者之间极其相似。然而，也有一些不同之处，例如 Na/K 比值上就有十分明显的不同。因此，Sawkins 认为油田水本身不可能形成密西西比型矿床，虽然他也意识到 Na/K 比值的不同可能是卤水在迁移过程中的化学演化所致。事实上，对密西西比型矿床，从蓄水层到成矿地点溶液的 Zn/Pb 比值的变化及其矿物共生组合性质都证明成矿流体向成矿地点迁移过程中发生了很明显的化学演化，这种变化使得人们在判别油田卤水是否就是潜在的成矿流体问题时常常产生一些错觉。

表 5-12　以砂岩和碳酸盐岩为容矿岩石的层控硫化物矿床中闪锌矿的流体包裹体和具有重金属的油田卤水成分之比较

项　目	流体包裹体	油田卤水
t（℃）	100～500	130～150
p（10^5Pa）	<500	388～843
m_{Cl}（10^{-6}）	59 000～120 000	71 520～207 400
m_{Na}（10^{-6}）	27 000～53 400	29 000～79 100
m_{Ca}（10^{-6}）	17 000～20 400	4 140～74 800
m_K（10^{-6}）	2 500	243～7 080
Na/K	21～36	40～370
Na/Ca	2.7	1.4～17
Zn/Pb	未测	3～25

油田水能否成为成矿流体的关键是能否搬运金属元素和硫。McLimans 等人最近的研究表明，至少在一些密西西比河谷型矿床中，成矿流体同时也搬运了金属和还原硫。搬运的形式尚不清楚，原因是缺少 pH 值的资料。在温度为 100℃ 的富氯溶液中，金属和还原硫搬运的条件是 pH 值小于 7。油田水在成矿温度下是呈酸性的，因此，有搬运金属元素和还原硫的能力。

3．油田卤水在蓄水层条件下的化学性质

在蓄水层条件下，油田卤水是否处于饱和状态是一个很重要的问题，但这方面的研究并不多。Kharaka 等（1980）报道了得克萨斯的 Pleasant Bayou 2S 井的卤水分析资料。他们对位于 4462～4740m 和 4283～4776m 处的岩心进行了研究。在 4283m 到 4776m 的间距中可见到自生的石英、高岭石和方解石，并见碎屑的斜长石颗粒被淋滤溶化的现象，有些还被高岭石交代；在稍浅一些的地方，可见到自生的钠长石。这些现象表明，所分析的 2 号井的卤水与石英、高岭石及方解石是呈饱和状态的（表 5-13）。

对中密西西比的 Rayleigh 地区卤水的分析和其围岩 Hosston 建造的岩相学研究表明，蓄水层的岩石是由粗粒到中粒的具有孔隙 度为 8%的云母砂岩。在所鉴定的 1/3 样品中，含有未蚀变的白云母、石英、方解石、铁白云母、迪开石和重晶石。根据这些资料，有理由认为，在蓄水层的条件下，卤水与这些矿物也是呈饱和状态的。表 5-13 总结了在 Pleasant Bayou 和 Rayleigh 两地与这种卤水平衡的矿物组合。

表 5-13　Texas 的 Pleasant Bayou 和中密西西比的 Rayleigh 油田卤水的化学成分

项　目	Pleasant Bayou	Rayleigh
Na（mg/L）	38 000	60 300
K（mg/L）	840	950
Ca（mg/L）	9 100	30 800
Mg（mg/L）	660	2 150
Sr（mg/L）	1 020	2 400
Ba（mg/L）	760	220
Fe（mg/L）	62	285
Pb（mg/L）	1.1	17
Zn（mg/L）	1.5	33
H_2S（mg/L）	0.5	—
HCO_3^-（mg/L）	365	—
Cl（mg/L）	80 600	156 900
SO_4^{2-}（mg/L）	5.4	—
SiO_2（mg/L）	120	285
总的溶解盐类	131 979	254 140
t（℃）	138	130
p（10^5Pa）	787	390
深度（m）	4 462	4 030
自生矿物	石英、方解石、高岭石	石英、方解石、迪开石、白云母、铁白云母、重晶石

关于在蓄水层条件下卤水的 pH 值，从表 5-15 中的矿物共生组合、卤水化学分析和由 Helgeson 等人所提供的流体的热力学数据和方程，可以给出这两个地区卤水的 pH 值的大致范围。进行计算的前提是方解石和水溶液，白云母、迪开石、石英和水溶液之间处于平

衡状态。计算结果分别为 4.3 和小于 5.7。

4．卤水在形成密西西比型矿床中所起的作用

表 5-14 列出了油田卤水的最重要的物理化学特征，与赋存于沉积岩中的贱金属硫化物矿床卤水的温度、盐度很相似。已经证明，这种卤水可以与氯化物和还原硫一起搬运贱金属，它的 pH 值低于中性值，一般要低 1.6pH 单位。Barrett 和 Anderson 所提供的实验测定和理论计算结果说明，在 100℃ 和 pH 为 4.3 的 3mol/L NaCl 溶液中 w_{Zn}为 2.5×10^{-6}、w_{H_2S}为 1.5×10^{-6}，或 w_{Pb}为 1.8×10^{-6}、w_{H_2S}为 0.3×10^{-6}。这个结果说明大致相等浓度的金属和硫化物可以同时存在于与成矿流体相似的水溶液中。在高盐度（4～5mol/L $NaCl-CaCl_2$）和 100℃、150℃ 条件下，溶液中甚至可溶解更高含量的金属和还原硫。

表 5-14 在蓄水层条件下油田水的化学特征

项　　目	Pleasant Bayou 油田水	Rayleigh 油田水
t（℃）	138～150	130～135
p（10^5Pa）	787～843	388～399
pH（计算值）	<5.7	4.3
氯化物（质量摩尔浓度）	1.9～2.4	4.9～6.7
Zn（10^{-6}）	1.5～1.6	33～367
Pb（10^{-6}）	0.4～1.1	17～111
H_2S（10^{-6}）	0.5～2.0	
计算值		<0.1

综上所述，油田卤水由于它的高盐度和低 pH 值的特征，使得它本身具有同时溶解较高含量的金属成矿元素和还原硫的能力，在从蓄水层向成矿地点的长距离运移过程中，能够不断地萃取围岩中的成矿金属组分，而转化成为成矿流体。因此，它是形成密西西比型矿床的一种很重要的潜在的成矿流体。

5．成矿流体典型化学成分

对比热卤水、现代油田卤水和来自包裹体的古成矿流体的成分，不难看出它们在很大程度上是相似的。从而，可以认为热卤水是可以成为真正的成矿流体的。表 5-15 是在总结了大量热卤水和油田水及古成矿流体化学成分的基础上提出的一组数据，可以认为它代表了成矿流体的典型化学成分。

本章只叙述了成矿流体的概况。从中看出，成矿流体的形成、演化以及成矿作用与各种地质过程密切相关，不能孤立地看待。另外，我们也可以看到人们对有关成矿流体的认识仍然是十分粗浅的。这一方面是由于技术水平所限，人类直接探测地壳的深度仅仅达到 12km；另一方面是由于所选择的研究对象过于狭窄，仅仅从几个点入手去研究成矿流体。因此，有关成矿流体的研究仍然有大量的工作可做。它将在未来十年作为地壳中流体作用

研究中的一个重要组成部分而得到研究者的高度重视。

表 5-15 成矿流体的典型化学成分

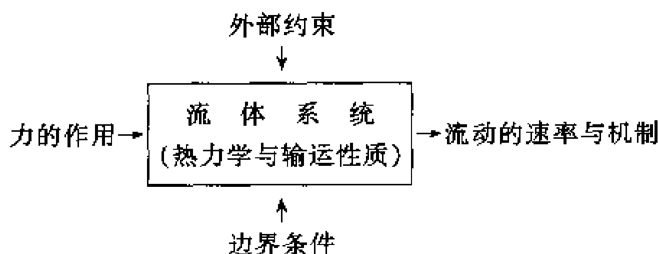
组 分	浓度（mg/L）
Na	33174.0
K	415.0
Mg	1183.0
Ca	16945.0
Fe	0.017
Zn	1.3
Pb	2.0
Cu	0.1
Cl	84880.0
SiO_2	与石英呈饱和状态时的浓度
H_2S	与方铅矿呈饱和状态时的浓度
HCO_3^-	与白云石、方解石呈饱和状态时的浓度
$\lg a_{Al}$	−9.95
$\lg a_{SO_4}$	−10.3
$\lg f_{O_2}$	−50.4
pH	4.5
t（℃）	125.0
p（10^5Pa）	2.3

第六章　成矿作用动力学

在矿床地球化学研究中，我们形成了一种看法，即矿床成因的基本问题是成矿作用的动力学，而后者的核心则是成矿作用的发生，即矿化向成矿的转化。

矿床是一种复杂系统，而成矿作用则是一种复杂的动力学过程。所谓复杂性是指开放系统在远离平衡的条件下，不可逆过程的非线性动力学机制演化出多样化的“自组织”现象。由自组织而产生复杂性，这是众多耗散系统的普遍性质，当然也是不同矿种、不同类型矿床的普遍属性。因此对于矿床这一类复杂系统的研究，关键在于探求一种具普遍性的统一原理以及与之相应的方法论。远离平衡条件下的非线性动力学机制是导致事物复杂性的根本原因。因此认识复杂性的基本途径在于阐明复杂系统的动力学机制。根据这一考虑，耗散结构理论应该成为研究复杂性的普遍适合的统一原理，而动力系统理论则是揭示复杂现象的动力学机制的主要方法论。

动力学是运动科学的一部分，动力学中又有化学动力学和流体动力学两大领域。化学动力学研究化学反应的速率、各种内外条件对于速率的影响以及化学反应的历程（或机制）。流体动力学则是研究流体在力的作用下的宏观运动速率与机制。流体动力学现象的发生可以用下列图解来表示。



将动力学研究引入到地质学中来是近20年来地质科学的一个新发展。大体上在70年代初化学动力学开始被应用于地质过程的研究，而流体动力学则迟至70年代末才被引入地质科学。虽然引入的时间不长，但是由于动力学与地质学的相互渗透与交叉，开辟了许多动力学研究的新领域，发现了不少动力学新现象，并且提出了动力学方面的一些新概念。因此，可以说至今已经在地质科学中出现了地球动力学（geodynamics）、地质化学动力学（geological chemical kinetics）和地质流体动力学（geological fluid dynamics）这样几个崭新的科学领域。尽管如此，地质过程动力学研究不同分支的发展并不平衡，其中动力学和成矿作用的结合不够紧密，至今仍是一个薄弱环节。作者撰写本章的目的旨在在矿床成因论中提出成矿作用动力学这一新的学术方向，并进一步根据作者多年来的研究成果发展成一个内生成矿作用动力学的初步体系。

内生成矿作用动力学体系由以下各部分组成：一是水-岩相互作用的化学动力学，二是多孔介质中的流体动力学，三是断裂裂隙中的流体动力学，四是物理化学转变和流体运

动之间耦合过程的动力学，五是构造物理和流体动力学过程之间的耦合。将双扩散对流理论应用于陡倾脉状矿床的热液成矿作用流体动力学研究是一项新的研究成果，是成矿作用流体动力学方面的新进展。本章将物理化学流体动力学（physicochemical hydrodynamics）应用于成矿作用研究，并且提出了构造物理流体动力学（tectonophysical hydrodynamics）这一新的边际科学领域。作者相信这两个学术领域今后将被证明是成矿作用动力学中两个富有生命力的生长点。

本章内容较多，并且涉及许多新理论和新概念，由于篇幅所限，不能展开，只能作简略的陈述。详细内容见作者等所著《内生成矿作用动力学》。

第一节 水-岩相互作用的化学动力学

无论是地表矿物、岩石的风化或是地壳深部的热液蚀变或交代变质都离不开水或水溶液与矿物、岩石之间的化学反应。水-岩相互作用的化学动力学研究对于揭示许多地球化学过程的速率与机制具有十分重要的意义。一般，化学动力学研究从矿物溶解作用的动力学实验开始，通过溶解反应的速率定律的确定，最后建立水-岩相互作用的动力学模型。

一、矿物溶解作用

近年来的研究表明，矿物的溶解作用受两方面控制。首先它受矿物的表面反应控制。进行化学反应的这一个“表面区”的深度极小（<5nm）。在酸性溶液中此深度依赖于氢离子对阳离子的交换速率以及随之而来的残余部分的结构的分解。另一方面，矿物的溶解又受溶解产物从矿物-溶液界面的移开速度的影响。由于界面附近的对流作用极为有限，因此溶质的输运依靠溶液中的扩散来完成。如果溶解作用中的其他动力学过程都快于扩散速率，则称溶解作用是“扩散控制的”；如其他动力学过程都快于化学反应速率，则称溶解作用是“表面控制的”。多数矿物溶解反应非常接近于“表面控制的”，但在低 pH 条件下矿物溶解时表面反应速率相当快，以致整个溶解作用受扩散作用控制。

一般，对于多相反应动力学，矿物的溶解速率是（Lasaga，1981）：

$$\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}\bigg|_{溶解}=\frac{A_\theta}{V}k_{i\theta} \tag{6-1}$$

其中 $k_{i\theta}$是溶液中物种 i 从矿物 θ 中溶解出来的速率，$\mathrm{d}c_i/\mathrm{d}t$ 是指仅由矿物 θ 而来的物种 i 的浓度的时间变化率。速率常数 k 的单位是 mol/（$m^2\cdot s$），$k_{i\theta}$依赖于 pH、温度、c_i 以及溶液中其他物种的浓度。A_θ是矿物 θ 的表面积，V 是和矿物 θ 相接触的溶液的体积。最近许多研究结果表明，在无沉淀的情况下，未经预处理的矿物的溶解作用属一致（congruent）反应。因此（6-1）式变为：

$$\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}\bigg|_{溶解}=\frac{A_\theta}{V}\nu_i k_\theta \tag{6-2}$$

其中 ν_i是物种 i 在矿物 θ 中的化学计量数，k_θ 是矿物 θ 的总溶解速率。

1．溶解作用对 pH 的依赖关系

多数矿物的溶解反应可以写成下列概型：



$$矿物 + nH^+ \longrightarrow SiO_2 \pm Al_2O_3 + Me^{n+} \quad (6\text{-}3)$$

上述反应的速率依赖于氢离子 H^+ 的浓度或者 H^+ 的活度 a_{H^+}。如果 pH 小于 7，则由（6-3）式可知硅酸盐的溶解速率将随 a_{H^+} 的增大而增大。事实上，（6-2）式中速率常数 $k_{i\theta}$ 对 pH 的依赖关系由实验确定为

$$k_\theta \propto (a_{H^+})^{n_\theta} \qquad (0 \leqslant n_\theta \leqslant 1)$$

各种矿物的 n_θ 值列于表 6-1 中。这里 n_θ 依赖于动力学机制而并非（6-3）式中的 n。n_θ 的最常见值在 0.5 和 1.0 之间。

表 6-1　矿物溶解速率对于 pH 的依赖关系（据 Lasaga，1984）

矿　　物	k_θ	pH 范围
钾长石	$(a_{H^+})^{1.0}$	pH<7
	$(a_{H^+})^{1.0}$	pH<5
霞　石	$(a_{H^+})^{-0.20}$	pH>7
透辉石	$(a_{H^+})^{0.7}$	2<pH<6
顽火辉石	$(a_{H^+})^{0.8}$	2<pH<6
镁橄榄石	$(a_{H^+})^{1.0}$	3≤pH≤5
石　英	$(a_{H^+})^{0.0}$	pH<7
钙长石	$(a_{H^+})^{0.54}$	2<pH<5.6
	$(a_{H^+})^{1.0}$	pH<4
锶长石	$(a_{H^+})^{-0.28}$	pH>6

由于铝物种在水溶液中是两性的（兼具酸性和碱性），因此铝硅酸盐的溶解速率对于 pH 的依赖关系曲线呈 U 字形，以致在 pH 较大时，溶解速率随 a_{OH^-} 的增大而增大。由于天然溶液的 pH 值变化范围很大，因此在涨落起伏的 pH 条件下，许多矿物的溶解（和沉淀）速率可以发生显著的变化。不言而喻，许多铝硅酸盐矿物的溶解速率可以在酸性或碱性环境中发生显著变化。

2. 溶解作用对温度的依赖关系

温度是影响速率常数 k_θ 的另一个重要参量。k_θ 对温度的依赖关系服从 Arrhenius 方程（Lasaga，1981）：

$$k_\theta = A\mathrm{e}^{-E_\theta/(RT)} \qquad (6\text{-}4)$$

其中 E_θ 是活化能。部分矿物溶解反应的 E_θ 值列于表 6-2 中。

从上表可见大多数 E_θ 值落在 40～80kJ/mol 的区间内，平均值为 60kJ/mol 左右。上述活化能值的狭窄变化范围虽然明显高于溶液中迁移的活化能（21kJ/mol），却大大低于晶体中化学键破坏的活化能（160～440kJ/mol）。这可能是由于表面吸附的催化效应或者

表面缺陷使得活化能降低所致。

表 6-2　矿物-水反应的活化能 E_θ（据 Lasaga，1984）

溶　解　作　用	E_θ（kJ/mol）
透辉石溶解作用	50～150
顽火辉石溶解作用	50
普通辉石溶解作用	79
Mg_2SiO_4（镁橄榄石）$+4H^+ \longrightarrow 2Mg^{2+}+H_4SiO_4$	38
$Mg_{0.77}Fe_{0.23}SiO_3$ 溶解作用	44
（斜方辉石）	（274～315K）
SiO_2（石英）$+2H_2O \longrightarrow H_4SiO_4$	67～75（273～573K）
SiO_2（非晶质）$+2H_2O \longrightarrow H_4SiO_4$	61～65（273～573K）
$CaCO_3$（方解石）$\longrightarrow Ca^{2+}+CO_3^{2-}$	35（278～323K）
霞石溶解作用	54～71（298～353K）
钙长石溶解作用	35（298～343K）

二、矿物-水反应的速率定律

矿物溶解作用的动力学实验结果有待于归纳成一种速率定律，以便应用于自然环境。为此我们必须给出一种矿物-水反应的速率定律，要求它任意地接近平衡态或稳态。然而矿物溶解实验多是在远离平衡的条件下进行的，于是实验所得的动力学数据与理论速率定律之间存在不一致性。这种不一致性可以用细致平衡原理（Lasaga，1981；Aagaard，Helgeson，1982）来处理。

如果溶液极不饱和，则多数矿物的溶解速率常数 k_θ依赖于 pH 和 T 而并不依赖于溶液中其他组分的浓度。因此根据（6-4）式可以将（6-2）式改写为：

$$\frac{dc_i}{dt}\bigg|_{溶解}=\frac{A_\theta}{V}\nu_{i\theta}k_+(a_{H^+})^{n_\theta} \tag{6-5}$$

其中

$$k_+=A_+\cdot e^{-E_+/(RT)} \tag{6-6}$$

k_+是矿物溶解的内在速率常数。n_θ的值一般在 0～1 之间。当溶液与矿物 θ 趋于平衡时，沉淀速率将愈益重要。若（6-5）式表达溶解速率，则净速率将是：

$$\begin{aligned}\frac{dc_i}{dt}&=\frac{dc_i}{dt}\bigg|_{溶解}-\frac{dc_i}{dt}\bigg|_{沉淀}\\&=\frac{A_\theta}{V}\nu_{i\theta}k_+(a_{H^+})^{n_\theta}-\frac{A_\theta}{V}\nu_{i\theta}\frac{Q^m}{K_{eq}{}^m}k_+(a_{H^+})^{n_\theta}\end{aligned} \tag{6-7}$$

其中 m 是任意实数，Q 是反应的活度商。（6-7）式右边第二项代表沉淀速率定律。它是根据溶解速率定律和平衡时的溶解度约束推导出来的（Lasaga，1984）。（6-7）式是基于下述假定推导的，即溶解反应机制中的基元反应与沉淀反应机制中的基元反应相同而方向相反。

一个特定矿物溶解反应的 Gibbs 自由能改变可以由下式表达：

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT\ln Q = RT\ln\frac{Q}{K_{eq}} \tag{6-8}$$

因而可将（6-7）式改写为：

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{A_\theta}{V}\nu_{i\theta}k_+\ (a_{H^+})^{n_\theta}\ (1 - e^{m\Delta G_r/(RT)}) \tag{6-9}$$

现在以钾长石的一致溶解为例说明速率定律。这一溶解反应可写为：



$$KAlSi_3O_8 + 7H_2O + H^+ \longrightarrow K^+ + Al(OH)_3^0 + 3H_4SiO_4 \tag{6-10}$$

必须作以下三点说明。

（1）预处理前长石的一致溶解按照计量比例释放出 K^+、Al^{3+} 和 Si^{4+}，这一计量比例并不依赖于它们的物种和随后的沉淀作用。当然，如果溶液和长石之间达到平衡，则一致溶解作用就意味着平衡反应可以写成（6-10）式的形式，即反应矿物取作 $KAlSi_3O_8$ 而并非某种蚀变后的长石。

（2）当一个计量单位的 $KAlSi_3O_8$ 溶于溶液中时，则二氧化硅的总量增加 3 mol 而铝的总量增加 1 mol，铝将按照当时溶液的 pH 和温度而瞬时（比如小于 10^{-8}s）物种化，可以写成：

$$c_{Al(OH)_3^0} = f\,c_{\sum Al} \tag{6-11}$$

其中 f 是溶液中呈 $Al(OH)_3^0$ 物种的铝总量的分数。在 pH 和温度恒定和不存在 Al 的其他络合物（如 F^- 或 SO_4^{2-}）时，f 将是一个常数。因此在（6-10）式中可以用$Al(OH)_3^0$。因钾长石溶解而导致的 $Al(OH)_3^0$ 量的增加将由下式给出：

$$\left.\begin{aligned} \frac{dc_{Al(OH)_3^0}}{dt}\bigg|_{溶解} &= f\frac{dc_{\sum Al}}{dt} + c_{\sum Al}\frac{df}{dt} \\ \frac{dc_{Al(OH)_3^0}}{dt}\bigg|_{溶解} &= f\frac{dc_{\sum Al}}{dt}\bigg|_{溶解} = f\frac{A_{长石}}{V}k_{长石} \end{aligned}\right\} \tag{6-12}$$

其中我们假定 f 是常数。上述推理同样适用于任何其他 Al 的物种。

（3）对于长石组分的线性释放的任何偏离是其他反应（比如沉淀）的结果或是由于 A/V 项改变所引起而并非在矿物反应表面形成淋滤层的结果。

在平衡时，对（6-10）式有：

$$\frac{a_{K^+}a_{Al(OH)_3^0}\ (a_{H_4SiO_4})^3}{a_{H^+}} = K_{eq} \tag{6-13}$$

实验资料表明，在酸性条件下，长石溶解时二氧化硅的释放速率由下式给出（Helgeson 等，1984）：

$$\frac{dc_{H_4SiO_4}}{dt}\bigg|_{溶解} = 3\frac{A}{V}a_{H^+}k_+ \tag{6-14}$$

其中 A 是长石的表面积，c 是浓度（mol/cm^3），k_+ 是长石溶解的内在速率常数（mol/（m^2·s）），$\nu_{硅}=3$。因而二氧化硅的沉淀速率由下式给出：

$$\frac{\mathrm{d}c_{H_4SiO_4}}{\mathrm{d}t}\bigg|_{沉淀}=\frac{A}{3V}k_+\frac{a_{K^+}a_{Al(OH)_3^0}(a_{H_4SiO_4})^3}{K_{eq}} \tag{6-15}$$

从而得净速率为：

$$\frac{\mathrm{d}c_{H_4SiO_4}}{\mathrm{d}t}=3\frac{A}{V}a_{H^+}k_+-3\frac{A}{V}k_+\frac{a_{K^+}a_{Al(OH)_3^0}(a_{H_4SiO_4})^3}{K_{eq}} \tag{6-16}$$

对于（6-16）式的约束是，在平衡时，（6-13）式必须成立。

在某些条件下，（6-16）式可以简化。如果用某种 pH 缓冲剂（例如 CO_2-HCO_3^- 或有机酸和盐）使 pH 值固定，并且若有其他矿物使 $a_{Al(OH)_3^0}$ 固定在稳态，则（6-16）式变成：

$$\frac{\mathrm{d}c_{H_4SiO_4}}{\mathrm{d}t}=3\frac{A}{V}a_{Al(OH)_3^0}\frac{k_+}{K_{eq}}\left(K_{st}-a_{K^+}(a_{H_4SiO_4})^3\right) \tag{6-17}$$

其中

$$K_{st}=\frac{K_{eq}\cdot a_{H^+}}{a_{Al(OH)_3^0}} \tag{6-18}$$

如果其他矿物使 Si 和 Al 的活度均面定在稳态，则有：

$$\frac{\mathrm{d}c_{K^+}}{\mathrm{d}t}=\frac{A}{V}a_{Al(OH)_3^0}(a_{H_4SiO_4})^3\frac{k_+}{K_{eq}}(c_{st}-c_{K^+}) \tag{6-19}$$

其中

$$c_{st}=\frac{K_{eq}\cdot a_{H^+}}{a_{Al(OH)_3^0}(a_{H_4SiO_4})^3} \tag{6-20}$$

如忽略 K^+ 的活度系数，则（6-19）式具有如下形式：

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=k(c_{st}-c) \tag{6-21}$$

（6-21）式有简单解：

$$c(t)=c_{st}-(c_{st}-c_0)\mathrm{e}^{-kt} \tag{6-22}$$

其中 c_0 是 c 的初始值。自（6-22）式可知 c 在 $t=1/k$ 的时间标度内趋于最后的稳态。值得注意的是速率定律往往可以简化成（6-21）式的形式。

由（6-19）式和（6-21）式可得出（6-21）式中 k 的表达式：

$$k=\frac{A}{V}a_{Al(OH)_3^0}(a_{H_4SiO_4})^3\frac{k_+}{K_{eq}} \tag{6-23}$$

由此可见，达到稳态或者和 K^+ 的平衡态所需的时间依赖于长石-溶液系统的 A/V 值以及

溶液的二氧化硅含量。

三、水-岩相互作用的动力学模型

在确定了矿物-水反应的速率定律之后，下一步的工作就是要建立水-岩相互作用的动力学模型，以便将动力学实验数据应用于自然环境。动力学理论中的关键性参量是：① A/V 项；②溶液的流速 v；③pH；④温度；⑤原岩成分。每单位溶液体积的固体表面积 A/V 很难估计准确。当溶液流过宽度为 w 的断裂时，A/V 由下式给出：

$$A/V=2/w \tag{6-24}$$

因此对于 $w=10^{-4}\text{m}$，有 $A/V=20000\text{m}^{-1}$。对于以半径为 r 的紧密堆积的球为代表的分选很好的砂岩则有（Rimstidt, Barnes, 1980）：

$$A/V=8.55/r \tag{6-25}$$

若 $r=10^{-4}\text{m}$，则 $A/V=85500\text{m}^{-1}$。但这些数值所代表的是总表面积，所以还必须用由特定矿物组成的岩石的分数加以校正。

另一种方法是利用野外数据来估计 A/V。如果一种矿物的平均粒度为 $\bar{r}_\theta$，而且该矿物占岩石的体积分数为 $\varphi_\theta\%$，则单位体积岩石中的矿物颗粒数 N_θ 可由下式求得：

$$\frac{4}{3}\pi\bar{r}_\theta^3N_\theta=\varphi_\theta/100 \tag{6-26}$$

或

$$N_\theta=3\varphi_\theta/400\pi\bar{r}_\theta^3 \tag{6-27}$$

单位体积的岩石中流体的体积是孔隙度 Φ，因此：

$$\frac{A_\theta}{V}=\frac{4\pi\bar{r}_\theta^2N_\theta}{\Phi}=\frac{3\varphi_\theta}{100\bar{r}_\theta\Phi} \tag{6-28}$$

（6-28）式是水/岩比的正确的动力学表述。显然，细粒矿物（小 $\bar{r}$）比粗粒矿物反应更快；同时，小孔隙度将增大溶液的蚀变速率。因此当溶液渗流过一个矿物组合时，（6-28）式部分地确定了该溶液达到稳态或平衡态的快慢。

多孔介质中流体的流动服从各向同性形式的 Darcy 定律：

$$\boldsymbol{q}=\frac{kg\rho}{\eta}\nabla h \tag{6-29}$$

对于垂直流动，（6-29）式可简化为：

$$q=\frac{kg\rho\ (h_1-h_2)}{\eta L} \tag{6-30}$$

其中 $\boldsymbol{q}$ 是 Darcy 速度，单位为 $\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{s})$；$\eta$ 是流体的粘度，g 是重力加速度，ρ 是溶液的密度，k 是渗透率（以 m^2 表示）。水头 h 被定义为：

$$h=x+\frac{p}{\rho g} \tag{6-31}$$

其中 x 是深度，单位为 m；p 是静水压力 [kg/ (m·s²)]；L 是流体从点 1 到点 2 所流经的距离（m）。对于接近 293K 的水，$\eta = 10^{-3}$kg/（m·s），$\rho g = 9800$kg/（m²·s²），如果忽略压力梯度，只考虑重力作用下的流动，则将（6-30）式写成数值方程形式：

$$\{q\}_{m^3/(m^2\cdot s)} = 10^7 \ \{k\}_{m^2} \frac{\{x_1 - x_2\}_m}{\{L\}_m} \tag{6-32}$$

若水在 1km 的距离 内渗流过 10m 的高度差，则：

$$\{q\}_{m^3/(m^2\cdot s)} = 10^5 \ \{k\}_{m^3/(m^2\cdot s)}$$

在低孔隙度的岩石中 k 很小。若取 $k = 5 \times 10^{-11} m^2$，则 Darcy 速度变为：

$$\{q\}_{m^3/(m^2\cdot s)} = 5 \times 10^{-6} m^3/\ (m^2\cdot s)\ = 5 cm^3/\ (m^2\cdot s)$$

q 并非流体的真实流速 v。为了得到 v，就必须将 q 除以岩石的孔隙度 Φ：

$$\{v\}_{m/s} = \frac{\{q\}_{m^3/(m^2\cdot s)}}{\Phi} = 10^7 \frac{\{k\}_{m^2}}{\Phi} \frac{\{x_1 - x_2\}_m}{\{L\}_m} \tag{6-33}$$

因此，若 $\Phi = 0.2$，则 $v = 2.5 \times 10^{-5}$m/s。最后，必须应用正确的流体动力学方程，以获得某地作为时间和空间的函数的流速。

一般的速率定律必须考虑到溶液流速对于化学反应速率的影响。如果扩散可以忽略，则给定一组溶解和沉淀反应，溶液中的物种 i 将遵循下列速率定律：

$$\frac{\partial\ (\Phi c_i)}{\partial t} = \Phi R_i - \frac{\partial\ (v_x \Phi c_i)}{\partial x} - \frac{\partial\ (v_y \Phi c_i)}{\partial y} - \frac{\partial\ (v_z \Phi c_i)}{\partial z} \tag{6-34}$$

若溶液沿一个方向（x）流动，则：

$$\frac{\partial\ (\Phi c_i)}{\partial t} = \Phi R_i - \frac{\partial\ (v_x \Phi c_i)}{\partial x} \tag{6-35}$$

其中 R_i 是矿物、溶液相互作用中涉及物种 i 的所有化学反应的净速率定律，v_x 是 x 方向上的流速。为了获得 R_i，必须有包含物种 i 的每一种矿物的速率定律，它们依赖于 pH、温度和矿物种类。R_i 的一般形式是：

$$R_i = \sum_\theta \nu_{i\theta} \frac{A_\theta}{\Phi} R_\theta \tag{6-36}$$

其中 $\nu_{i\theta}$是 1mol 的矿物 θ 中 i 的摩尔数，R_θ 是矿物 θ 的净反应速率（溶解减沉淀）(mol/(m²·s))。R_θ 由（6-16）式的速率定律给出，不过要略去 A/V 项。因此对于溶液中的每一个物种有：

$$\frac{\partial\ (\Phi c_i)}{\partial t} = \sum_\theta \nu_{i\theta} A_\theta R_\theta - \frac{\partial\ (\Phi v c_i)}{\partial x} \tag{6-37}$$

最后还必须求出 A_θ 和 Φ 随时间的演化。矿物 θ 的面积是：

$$A_\theta = 4\pi \bar{r}_\theta^2 N_\theta \tag{6-38}$$

$\bar{r}_\theta$ 随时间的变化率是：

$$\frac{d\bar{r}_\theta}{dt} = -R_\theta \overline{V}_\theta \tag{6-39}$$

其中 $\overline{V}_\theta$ 是矿物 θ 的摩尔体积。一旦有了各种矿物的平均半径改变的速率方程，即可确定孔隙度的变化速率。岩石的孔隙度为：

$$\Phi = 1 - \sum_\theta \frac{4}{3}\pi r_\theta^3 N_\theta \tag{6 - 40}$$

因而

$$\frac{d\Phi}{dt} = -\sum_\theta 4\pi r_\theta^2 N_\theta \frac{dr_\theta}{dt} \tag{6 - 41}$$

此方程假定矿物 θ 的颗粒数 N_θ 是常数。方程（6-33）～（6-41）给出了水-岩相互作用的动力学模式。

第二节　多孔介质中热液成矿作用的流体动力学

在第一节中我们将岩石看作一种化学介质，着重研究了水或水溶液与岩石之间的化学反应的动力学。现在我们再从物理介质这一侧面，将岩石作为一种多孔的连续介质，研究成矿流体在多孔介质中运动的流体动力学行为。所谓“多孔介质”是指流体运动的环境可近似地假设为一种被溶液所饱和的多孔隙介质。它们具有一定的孔隙度和渗透率，流体通过岩石中的孔隙或微裂隙发生渗流。

一、多孔介质中热、质输运的数学模型——热液在热驱动下自由对流的基本动力学方程

热液成矿作用通常和岩浆活动有关。当岩浆侵入到富含水的多孔介质（围岩和已冷凝的火成岩）中时，所形成的温度梯度一方面促使热由岩浆向围岩传导，导致岩浆自身的冷却，另一方面又使孔隙溶液产生密度梯度。后者在渗透率较大的围岩中可能导致热液的自由对流。

多孔介质中热液的流体动力学行为可由一组质量守恒、动量守恒和能量守恒方程进行描述。

1．连续性方程（质量守恒方程）

对于不可压缩流体，连续性方程为：

$$\nabla \cdot \boldsymbol{q} = 0 \tag{6-42}$$

其中 $\boldsymbol{q}$ 为流体速度，又称 Darcy 速度，与流体的实际流速 $\boldsymbol{v}$ 有如下关系：

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{q}/\Phi_e \tag{6-43}$$

其中 Φ_e 为有效孔隙度。（6-42）式指出，流体速度的散度为零，说明在定常运动时，单位体积流入和流出的质量相等。

2．运动方程（动量守恒方程，Darcy 定律）

$$\boldsymbol{q} = -\frac{k}{\nu}\nabla\left(gz + \frac{p}{\rho}\right) \tag{6-44}$$

其中 p 为流体内压力；ρ 为流体密度；k 为渗透率，又称内在渗透率，仅与多孔介质有关，与流体性质无关；ν 为流体的运动粘度；g 为重力加速度；z 为直立坐标。

$$\nu = \eta / \rho \tag{6-45}$$

η 为流体的（动力）粘度。

Darcy 定律指出，流体通过多孔介质的流速和导致流体流动的压力梯度成比例。

3. 热传导和热对流方程（能量守恒方程）

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_e T) + \nabla \cdot (\rho q c_p T) = \nabla \cdot (k_e \nabla T) \tag{6-46}$$

其中 C_e 为等效体积热容（即单位体积的等效热容），c_p 为流体的定压比热容，k_e 为等效热导率，T 为温度。(6-46) 式表明，单位体积介质中热量的改变速率与热对流导致的热通量和热传导所导致的热通量有关。

4. 状态方程

流体密度是温度的函数。在线性范围内，一般有：

$$\rho = \rho_0 [1 - \alpha (T - T_0)] \tag{6-47}$$

其中 ρ_0 为 T_0 时的参照密度，α 为热膨胀系数。守恒方程 (6-42)、(6-44)、(6-46) 和状态方程 (6-47) 构成了多孔介质中单组分、不可压缩流体的完整的流体动力学方程组。

在上述动力学方程中，与介质（流体的格架）有关的参数如介质热导率、渗透率和孔隙度等在成矿区内是可变的；但在实际研究工作中，可将研究区划分成若干个子区，在其中上述参数均有一个确定的值，也就是说，上述参数是分片定常的，可从微分项中移出。由于研究区内温度的不均一性所导致的流体密度的变化率$\partial \rho / \partial t$ 和$\nabla \rho$ 均较小，因而也可从微分项中移出。于是 (6-42)、(6-44) 和 (6-46) 式分别变为：

$$\nabla \cdot \boldsymbol{q} = 0 \tag{6-48}$$

$$\boldsymbol{q} = -\frac{k}{\eta}(g \rho \boldsymbol{k} + \nabla p) \tag{6-49}$$

$$C_e \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \boldsymbol{q} \nabla T = k_e \nabla^2 T \tag{6-50}$$

这种将动力学参数从微分项中移出的近似方法称为“Boussinesq 近似”。

(6-49) 式中的 $\boldsymbol{k}$ 为z 方向上的单位向量。(6-49) 式表明，热液流动的驱动力除内压力梯度∇p 外，尚有由密度变化所引起的热浮力 $g\rho\boldsymbol{k}$。必须注意，我们在进行 Boussinesq 近似时，只是考虑到密度变化相对较小，可从微分项中移出，而并非意味着整个流场内的密度是不变的常数。因此，如进一步对 (6-49) 式中的热浮力项 $g\rho\boldsymbol{k}$ 求微分时，不可忽略密度 ρ 的变化。事实上，这正是流体产生热对流（自由对流）的主要原因。

新的动力学方程组由 (6-48)、(6-49)、(6-50) 连同状态方程 (6-47) 构成。在这一动力学方程组中 (6-49) 式是一个矢量方程，数学处理较复杂。通常将 (6-49) 式代入 (6-48)、(6-50) 式，以消去 $\boldsymbol{q}$，并且为了便于研究流场在 x 方向定常不变时在直立y-z 二维平面上的热液运动而引入流函数 Ψ，其定义为：

$$q_y=\frac{\partial \Psi}{\partial z},\qquad q_z=-\frac{\partial \Psi}{\partial y} \tag{6-51}$$

最后得到：

$$\nabla^2\Psi=-\frac{kg\rho_0\alpha}{\eta}\frac{\partial T}{\partial y} \tag{6-52}$$

$$C_e\frac{\partial T}{\partial t}+\rho c_p\left(\frac{\partial \Psi}{\partial z}\frac{\partial T}{\partial y}-\frac{\partial \Psi}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial z}\right)=k_e\nabla^2 T \tag{6-53}$$

方程组（6-52）、（6-53）连同状态方程（6-47）构成二维多孔介质中流体在热驱动下自由对流的基本动力学方程组。

上述多孔介质中热液运动的动力学方程是普适的。不同的热液成矿作用体系除表征热液和介质特征的动力学参数不同外，还具有不同的边界条件和初始条件。假定我们所研究的区域是通过某一矿床的直立地质剖面，记其上界为 Γ_1，下界为 Γ_2，左、右界面为 Γ_3，而全部边界为 Γ（$\Gamma=\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3$），则边界条件为：

$$\Psi|_\Gamma=0,\quad T|_{\Gamma_1}=\text{常数},\qquad \frac{\partial T}{\partial n}|_{\Gamma_2}=\text{常数},\qquad \frac{\partial T}{\partial n}|_{\Gamma_3}=0$$

意思是上界面的温度定常，自下而上通过下界面的热通量定常，左、右界面的热通量为零。上界面和左、右界面的流函数为零，下界面以下的流体运动可忽略，流函数亦为零。初始条件可表示为：

$$\Psi|_{t=0}=0,\qquad T|_{t=0}=T_m\ (\text{岩体，}T_m\text{ 为岩浆侵入深度})$$

$$T|_{t=0}=T_0+\beta(d-z),\quad 0\leqslant z\leqslant d\quad (\text{围岩，}\beta\text{ 为正常地温增温率，}d\text{ 为区域垂向尺度})$$

导出了基本动力学方程组并确定了边界条件与初始条件后即可利用有限元法求多孔介质流体动力学方程的数值解，并对所研究区域的温度场与热液流速场进行数值模拟。

二、云南个旧锡-多金属成矿区老厂矿田

温度场与热液流速场的数值模拟

云南个旧是国内外著名的特大型锡-多金属成矿区。这个成矿区由马拉格、松树脚、老厂和卡房等四个矿田所组成，其中老厂矿田规模大、矿床类型多，主要属锡石-硫化物型矿床，但锡石-石英型矿床也有一定规模。老厂的主要矿床类型有夕卡岩硫化物矿床、层间氧化矿床、锡石-电气石细脉带矿床及含锡白云岩矿床，成矿作用从夕卡岩、高温热液一直延至中低温热液阶段，包括岩浆期后各主要阶段。老厂矿田在个旧成矿区有代表性，是一个典型矿田。

对于老厂矿田我们将在本节和第三节内分别就多孔介质和断裂裂隙中的热液成矿作用进行流体动力学研究。在本节内我们选择横贯老厂典型矿田的近南北向地质剖面（图 6-1）作为研究对象。根据多孔介质中热、质输运的数学模型——热驱动下自由对流的基本动力学方程组，用有限元法求数值解，对该地质剖面中在岩浆侵位后各成岩成矿阶段上的温度场和热液流速场进行了模拟，反演岩浆侵位后岩浆期后作用的演化历史与成矿热液的环流环境，用以阐明该矿田的成矿规律。

（一）动力学参数的确定

1．岩石导热系数（热导率）（表 6-3）

2．岩石比热容（表 6-4）

3．流体比热容与岩石密度

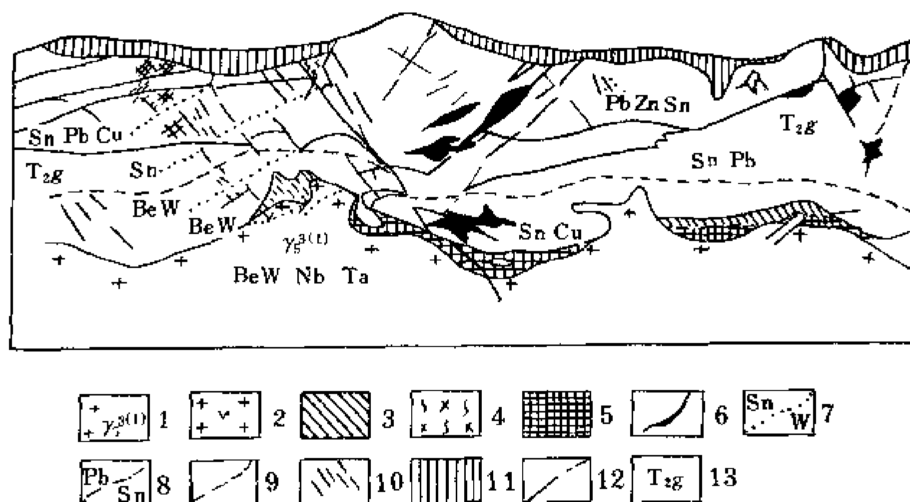


图 6-1　老厂矿田各类矿床垂直分带综合剖面图

（据《个旧锡矿地质》1984 年资料修改）

1—燕山中晚期花岗岩；2—云英岩；3—夕卡岩；4—裂隙砂矿；5—接触带硫化物矿体；6—氧化矿体；7、8、9—矿床分带界线；10—电气石细脉带（锡石-石英型为主）；11—砂矿；12—断层；13—个旧组灰岩

取纯水的比热容 4.187kJ/（kg·K）作为成矿流体的比热容值，取各类岩石的密度为 $2.7g/cm^3$。

表 6-3　老厂矿田岩石样品实测导热系数值

样　号	岩石名称	导热系数（$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$）						
		300℃	350℃	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃
老厂-5	中细粒黑云母花岗岩		15.073	13.398	11.305	9.630	9.211	8.374
CL-09	大理岩	0.890		0.883	1.084			
CL-12	层纹状大理岩		0.811	0.739	0.664			

注：W—瓦［特］；K—开［尔文］；m—米。

表 6-4　老厂矿田岩石样品实测比热容值

样　号	岩石名称	比热容（$kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$）						
		300℃	350℃	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃
老厂-5	中细粒黑云母花岗岩		1.063	1.080	1.118	1.147	1.172	1.202
CL-09	大理岩	0.973		1.025	1.340			
CL-12	层纹状大理岩	1.032		1.081	1.236			

4. 介质渗透率（表 6-5）

表 6-5　老厂矿田各类地质单元在不同成岩成矿阶段上的渗透率值（μm^2）

地质单元	花岗岩浆侵入阶段	碱交代-夕卡岩阶段	热液阶段
岩体单元	10^{-6}	10^{-5}	10^{-5}
远离接触带单元	2.5×10^{-6}	10^{-3}	10^{-3}
近接触带单元	10^{-3}	5×10^{-3}	2×10^{-3}
接触带单元	10^{-2}	2×10^{-2}	2.5×10^{-2}
大断裂单元	1.5×10^{-2}	3×10^{-2}	3×10^{-2}

（二）温度场和热液流速场的数值模拟

对研究区域界定和分划并确定定解条件后即可对老厂矿田的成岩成矿温度场和热液流速场进行数值模拟。计算按花岗岩浆侵入阶段，岩浆期后的夕卡岩阶段及热液阶段早、中、晚期分别进行。

将花岗岩侵入阶段，夕卡岩阶段和热液阶段早、中、晚期的成岩成矿温度场与热液流速场的模拟结果进行系统的对比考察就可以反演岩浆侵位后岩浆期后作用的演化历史并得出如下结论。

1. 结合老厂矿田岩浆期后各成岩成矿阶段的温度区间，各温度场（温度的空间分布）反映了其中可能发生的相应成岩成矿作用：600～450℃场为碱交代-夕卡岩化区，450～350℃场为氟硼充填交代-锡矿化区，350～250℃场为硫化作用与锡-多金属矿化区，250～150℃场为碳酸盐化与锡矿化区。

2. 在花岗岩浆侵入开始后的整个成岩成矿作用演化历史中，只有在碱交代-夕卡岩阶段和热液阶段早期曾发生显著的热液对流作用。

3. 流线高值区的分布指示不同矿化类型的空间产出部位：锡石-电气石细脉带矿床产在北部区域，锡石-硫化物矿床产于中部和南部区域，含锡白云岩矿床产于中部区域。

4. 据计算，热液平均流速约为 10^{-4}～10^{-5}cm/s，一年内流动 3.15×10^{3}cm 的距离。按 1km 的长度计算，流体在区域内循环一次约需 100 年左右。在 10 万年的成岩成矿过程中，可进行近千次循环。在一次花岗岩浆侵入过程中，热液可进行近千次循环流动，这就使热液携带和沉淀成矿物质的能力比静止时增大了近千倍。可见热液的循环流动在热液成矿过程中有着重要的意义。

第三节　断裂裂隙中热液成矿作用的流体动力学

在上一节中，我们将矿床整体视作多孔连续介质，对多孔介质中的热、质输运进行了流体动力学研究。现在我们转而考察断裂介质，对断裂裂隙中脉状矿床的热液成矿作用进行流体动力学研究。

在云南个旧锡-多金属成矿区内，在花岗岩浆分离结晶的晚期可能曾发生后退沸腾，在老厂矿田花岗岩体的顶部形成了由水力断裂（hydraulic fracturing）所导致的陡倾平行的锡石-电气石细脉带矿床（图 6-2）。该矿床由大量的电气石-石英脉、电气石-长石-夕卡岩脉、电气石-夕卡岩-硫化物脉及电气石-含锂白云母脉所组成，属气成-高温热液成因，由锡石-石英矿化和锡石-硫化物矿化叠加而成。矿床分布范围东起黄泥洞断裂，西迄坳头山断裂，南北介于梅雨冲与龙树坡断裂之间，矿化面积约 1.2km²。两条细脉带呈 NE 向展布。北部 18 号矿带位于 05 和 4033 两个花岗岩突起之间，自岩体接触带延伸至地表，纵向延深达 300 余米。南部 17 号矿带位于 4033 和 1021 两个花岗岩突起的南东侧，矿带延长约 1.1km，自岩体接触带向上延伸 100 余米（图 6-3）。各种细脉在垂向分布上呈现出规律性的分带。在花岗岩突起的顶部与矿床的根部主要为电气石-石英脉，矿床下部多为电气石-长石-夕卡岩脉，矿床中部以电气石-夕卡岩-硫化物脉为主，锡矿化最强；而在矿带的上部则为电气石-含锂白云母脉。细脉带走向 NE30°～50°，倾向南东，倾角 50°～70°至 75°～85°。细脉相互平行，长数十厘米至 200 余米，脉幅数毫米至数十厘米，充填在大理岩或白云岩的断裂裂隙之中。

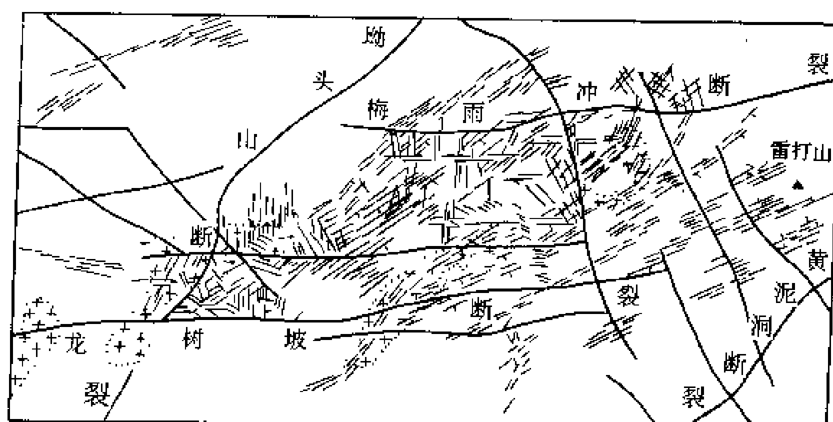


图6-2 云南个旧老厂矿田锡石-电气石细脉带矿床平面分布图
（据冶金部西南冶金地质勘探公司《个旧锡矿地质》，1984）

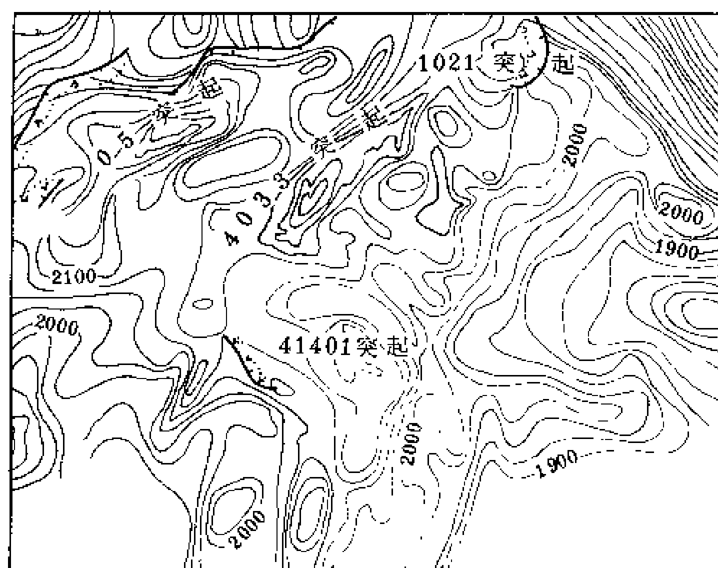


图6-3 老厂锡石-电气石细脉带矿床隐伏岩体等深线图
（据《个旧锡矿地质》，1984）

我们应用双扩散对流理论和耗散结构理论与动力系统分析方法对断裂裂隙带中成矿热液的运动进行了流体动力学研究。双扩散对流是指由于热扩散和物质扩散的双重扩散所引起的流体对流运动。当流体中因受热不均匀而形成温度梯度并导致成分不均匀（因而存在组分的浓度梯度），并且当由于温度梯度而引起的密度梯度和由于浓度梯度而产生的密度梯度方向相反时就将产生双扩散对流。显然这不同于单纯热驱动的对流运动。这是流体力学中最近一二十年来兴起的一个新的研究领域，通常称之为“多组分对流”。双扩散对流现象最初是在海洋学研究中发现的，近年来逐渐应用于地球物理学、气象学、工程科学和地质学等领域。在地质学方面，现已将这一理论应用于对岩浆房内的岩浆分异和岩体的分层构造等自组织现象，以及对海底热卤水的运动和块状硫化物的成矿作用等的研究中。

耗散结构理论研究远离平衡的开放系统内由于发生非线性的不可逆过程时体系能量耗

散而产生的时-空有序结构，是一种研究复杂现象的科学。动力系统分析则是研究复杂动力系统的一种数学理论与方法。我们应用这一套理论来研究断裂裂隙系统的热液流体中的对流和成矿作用发生的条件以及对流产生后流体运动的动力学行为。

一、细脉带矿床断裂裂隙中热液成矿作用的流体动力学模型

首先将成矿热液沿陡倾断裂裂隙的流动简化为两个直立无限大平板之间的运动（图 6-4）。热液流体的温度梯度和浓度梯度均平行于此平板。对这种边界条件下的对流稳定性，国内外尚未进行过研究。

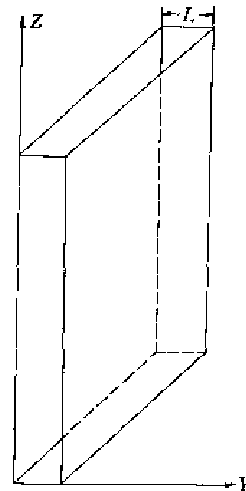


图 6-4　成矿热液沿陡倾断裂裂隙的流动简化为两直立无限大平板之间的运动

然后建立热液沿断裂流动的流体动力学理论模型。断裂裂隙中成矿热液的运动可以用下列流体动力学基本方程组加以表征：

1. 连续性方程（质量守恒方程）

$$\mathrm{div}\, v = 0 \tag{6-54}$$

2. 运动方程（Navier-Stokes 方程）

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta\Psi) - \frac{\partial \Psi}{\partial y}\left(\frac{\partial \Delta\Psi}{\partial z}\right) + \frac{\partial \Psi}{\partial z}\frac{\partial(\Delta\Psi)}{\partial y} - \nu\Delta^2\Psi + \alpha g\frac{\partial T}{\partial y} - \alpha_C g\frac{\partial C}{\partial y} = 0 \tag{6-55}$$

3. 热传导方程

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \Psi}{\partial z}\frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial \Psi}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial z} - k\Delta T = 0 \tag{6-56}$$

4. 扩散方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial \Psi}{\partial z}\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial \Psi}{\partial y}\frac{\partial C}{\partial z} - D\Delta C = 0 \tag{6-57}$$

5. 状态方程

$$\rho = \rho_0 \left[1 - \alpha (T - T_0) + \alpha_C (C - C_0)\right] \tag{6-58}$$

式中：C 为摩尔浓度；Δ 是拉普拉斯算子；$\Delta\Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$；$\Delta^2\Psi = \frac{\partial^4 \Psi}{\partial y^4} + 2\frac{\partial^4 \Psi}{\partial y^2 \partial z^2} + \frac{\partial^4 \Psi}{\partial y^4}$。

二、研究成矿热液的动力学性质，取得各种参量的值

上述基本动力学方程组中包含一系列表征热液物理特征的参量，如成矿热液的密度、粘度、扩散系数、定压比热容、热导率、热膨胀系数和溶质膨胀系数。在求解动力学方程之前必须对它们进行研究。根据 NaCl 电解质水溶液的性质并利用动力学参数的偏摩尔数量或表观摩尔数量和矿物气液包裹体的成分计算得到老厂细脉带矿床成矿热液的上述动力学参量的值。

(1) 密度 ρ　0.9～1.0 g/cm^3

(2) 动力粘度 η　1000×10^{-7}～1500×10^{-7} Pa·s

(3) 扩散系数 D　一价阳离子，大部分阴离子及阴离子团：

$1.6\times10^{-8}\sim2.0\times10^{-8}m^2/s$　　(250℃时)

$2.0\times10^{-8}\sim2.6\times10^{-8}m^2/s$　　(300℃时)

二价和三价阳离子：

$1.0\times10^{-8}\sim2.0\times10^{-8}m^2/s$　　(250℃时)

$1.3\times10^{-8}\sim2.3\times10^{-8}m^2/s$　　(300℃时)

(4) 定压比热容 c_p　3500 J/（kg·K）

(5) 热导率 κ　0.4～0.6W/（m·K）

(6) 热膨胀系数 α 与溶质膨胀系数 α_c　它们的范围为 $1.0\times10^{-3}\sim1.85\times10^{-3}K^{-1}$

最后将其综合成表征其流体动力学特征的“特征数”（无量纲参量）：

Prandtl 数——$pr=\frac{v}{a}$（为1.0）

Rayleigh 数——$Ra=\frac{\alpha g\beta}{\nu a}L^4$　（小脉为100～200，大脉为3000～5000）

溶质 Rayleigh 数——$Ra_c=\frac{\alpha_c g\beta_c}{\nu a}L^4$　（为$\frac{1}{2}Ra$）

Lewis 数——$Le=\frac{a}{D}$　（为10～15）

式中的其它量为：L——特征长度；β——温度梯度；β_c——组分浓度梯度；a——热扩散率（$a=\frac{k}{\rho\cdot c_p}$）。

三、对成矿热液体系进行动力系统分析

动力系统分析包括线性稳定性分析和非线性动力学分析。线性稳定性分析的目的是研究热液体系在温度和浓度的微小扰动下系统的静态失稳，从而确定热液对流和成矿作用发生的临界条件。根据扰动理论得到热液流体临界失稳产生对流的特征方程，经计算得到所研究的老厂细脉带矿床中成矿热液流体静态失稳产生对流的临界瑞利数 Ra 为 10^3 数量级。细脉（宽5mm±）中 Ra 为100～200，一般小于100，远小于临界 Ra，不能产生对流，因此细脉中的成矿作用以相对静态下的扩散及热液与围岩之间的化学反应为主。细脉一般为对称脉，其两侧为夕卡岩，系热液与碳酸盐围岩之间渗滤交代的产物，而其中央则为含锡石的电气石脉。

非线性动力学分析的目的是揭示成矿流体产生对流后，流体运动的非线性动力学行为和机制。非线性偏微分的基本动力学方程组经 Fourier 谱展开，化为一组常微分方程，用以表征流体产生对流后的非线性动力学行为。用非线性动力学分析得出临界瑞利数为1500～2700。大脉（宽>2cm）中成矿热液的 Ra 为3000～5000，超过其临界值。随着热液 Ra 值的增大，热液体系可能呈非平衡定态（图6-5）（对流已经发生，但流动是平稳的，属于一种平流）或周期性振荡的极限环。这时断裂中成矿热液的流动状态、温度和组分的浓度均将随时间作周期性振荡（图6-6）。这是一种典型的时间耗散结构。当 Ra 更大时，流体的运动将十分复杂，最终可能进入“混沌状态”（图6-7）。“混沌”亦称“确定性混乱”，体系既服从确定性的动力学规律，又由于对外界扰动的高度敏感性而具有很大的随机性。混沌状态中热液体系呈湍流运动。

研究还发现，热液体系失稳产生对流后在空间的垂直方向上发生温度和组分浓度的周

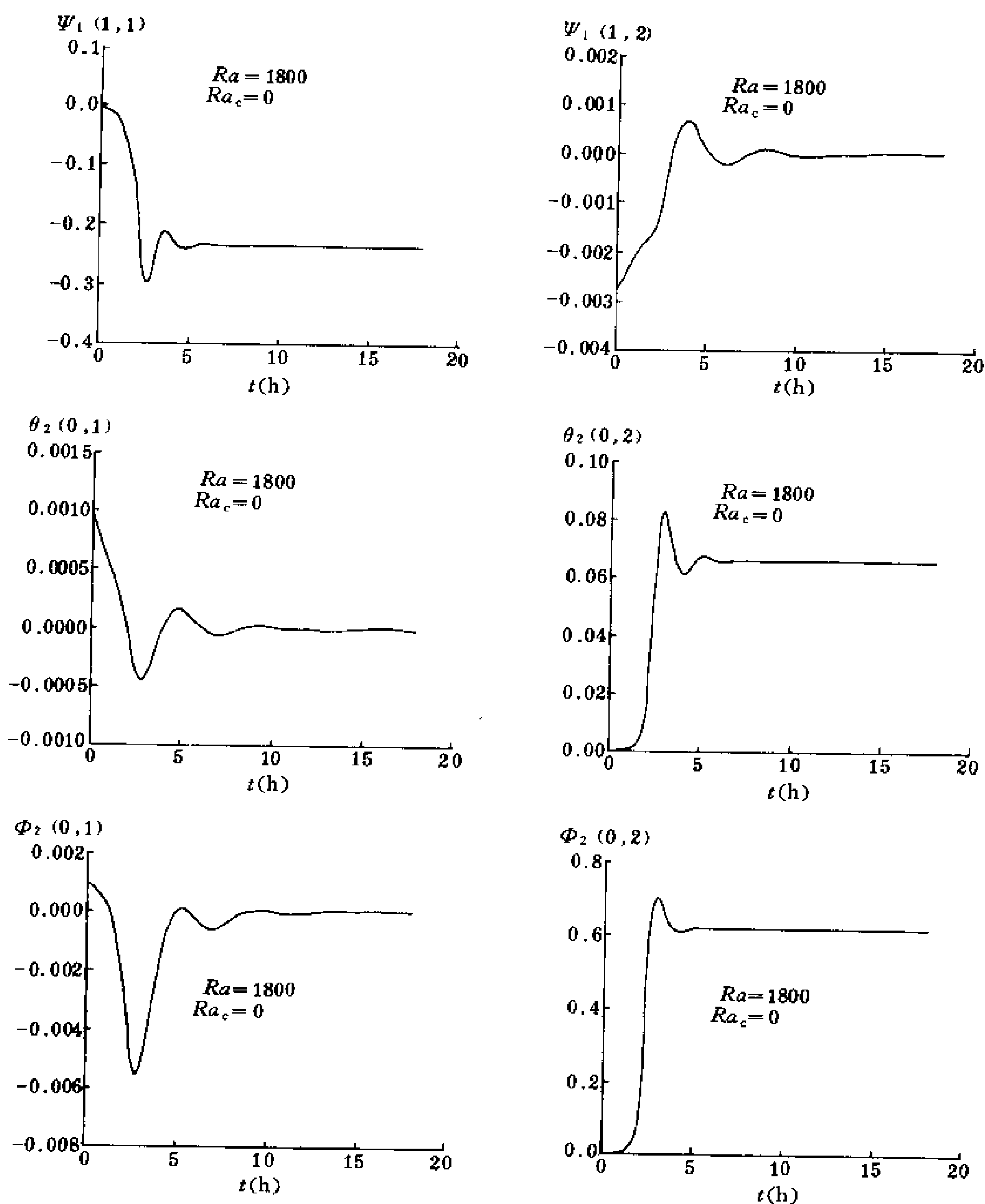


图 6-5　$Ra = 1800$，$Ra_c = 0$，$Le = 10$ 时的动力学变量（流函数 Ψ，温度 θ，组分浓度 Φ）的部分 Fourier 分量随时间 t（h）的演化曲线

（体系趋于非平衡定态）

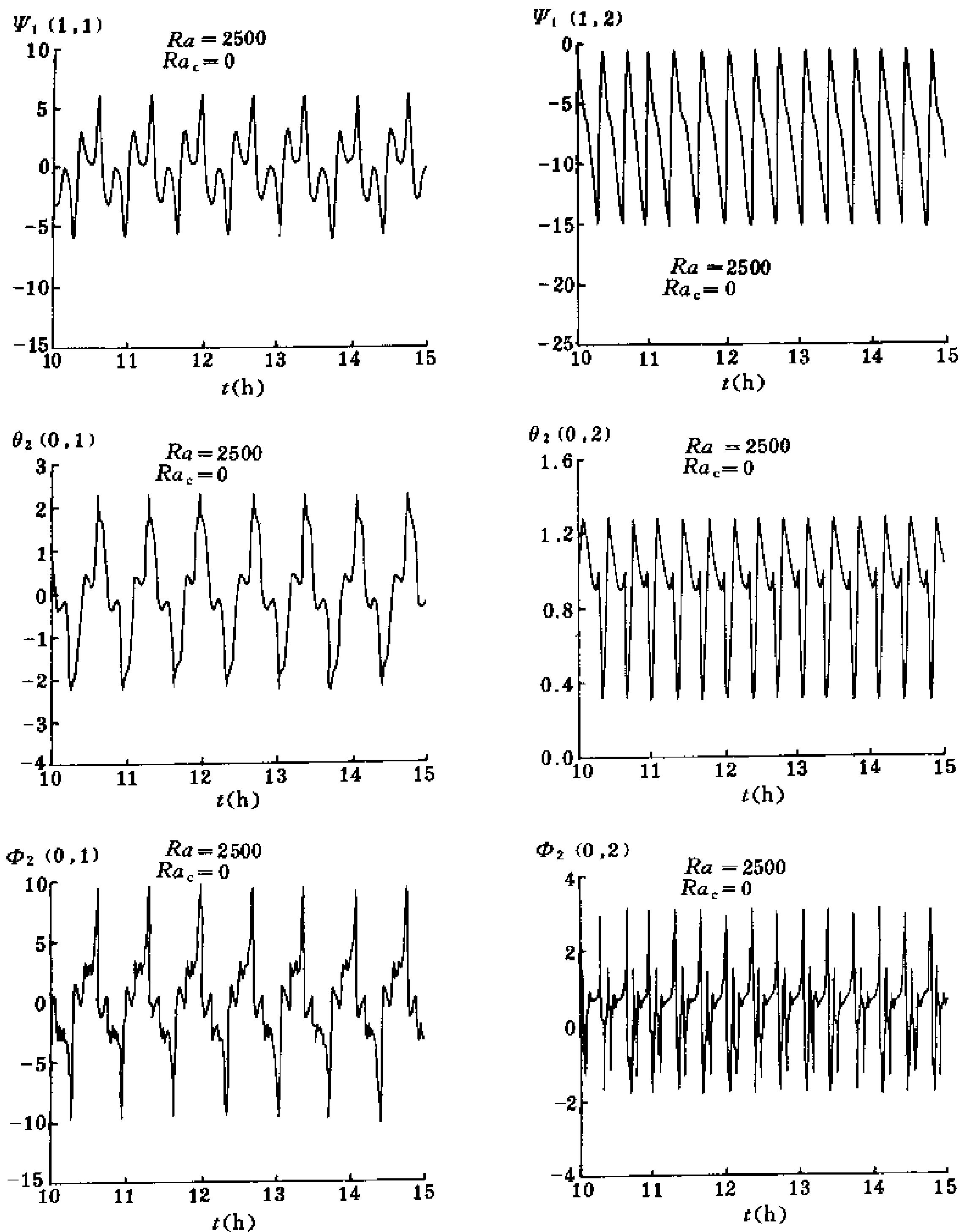


图 6-6　$Ra=2500$，$Ra_c=0$，$Le=10$ 时的动力学变量（流函数 Ψ，温度 θ，组分浓度 Φ）的部分 Fourier 分量随时间 t（h）的演化曲线

（体系发生周期性振荡）

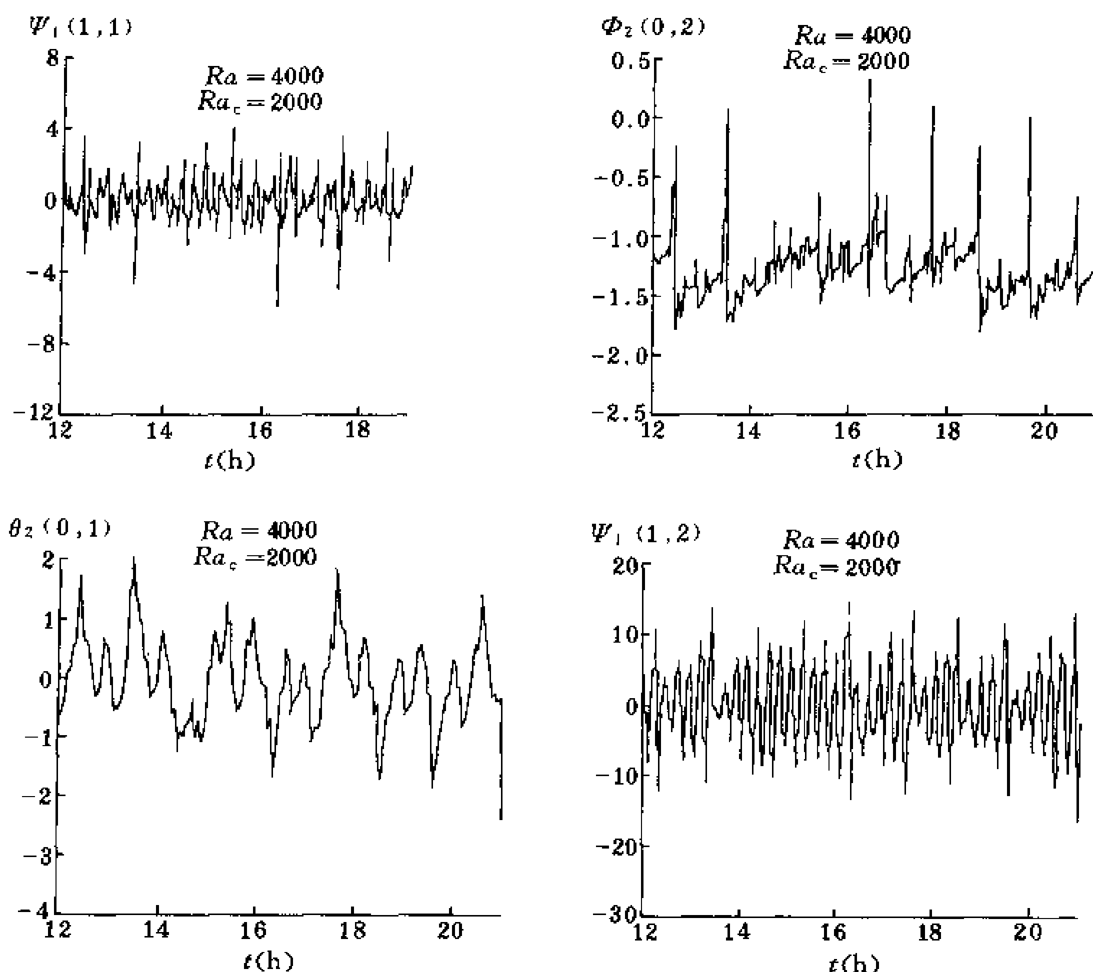


图 6-7　$Ra=4000$，$Ra_c=2000$，$Le=10$ 时的动力学变量（流函数 Ψ，温度 θ，组分浓度 Φ）的部分 Fourier 分量随时间 t（h）的演化曲线

（体系进入混沌状态）

期性振荡、形成一种空间上的耗散结构。时间和空间耗散结构的揭示为阐明矿床分带性的动力学机制提供了可能。

第四节　物理化学流体动力学与成矿作用

19 世纪流体动力学领域中所取得的主要成就来自理想流体近似，本世纪之初边界层理论和半经验的湍流理论的出现促使流体动力学有了新发展。从此非力学概念和非力学量开始被引入流体动力学。这一发展过程是和流体动力学应用范围的不断扩大密切相关的。19 世纪流体动力学主要应用于地球物理现象，到了 20 世纪，其应用范围开始扩大。首先是流动流体中的热传输理论于 20 世纪作为其有机组成部分之一进入流体动力学，此后物理学被更多地引入流体动力学，使连续介质模型更接近于真实系统，使流体动力学在过去三四十年间有了长足的发展。此后在流体动力学中出现了物理化学、化学工艺学以及其他

和广义的化学直接或间接相关的新发展方向。

苏联学者 V. G. Levich 于 1952 年出版了专著《物理化学流体动力学》（Physico-chemical Hydrodynamics），在物理化学与流体动力学之间建立起一个新的研究领域和分支学科。他在该书内给出了“物理化学流体动力学”的定义，规定其研究对象是“与流体流动对化学或物理转变的影响有关的一类问题，以及与物理化学因素对流体流动的影响有关的一类问题”。我们可以将“物理化学流体动力学”理解为研究物理化学转变和流体运动之间相互耦合过程的动力学。

本节将通过矿床原生金属分带形成的动力学机制的研究展示成矿流体渗流-扩散-化学反应耦合过程的动力学（一种物理化学流体动力学过程）与成矿作用的关系。

矿床分带现象由于其在地质理论与资源开发利用上的极端重要性，古今中外一直受到地质与找矿勘探工作者的高度重视，并且被作为地质成矿理论上的一项重要课题进行了长期的研究。从这一个问题的研究历史与现状来看，多数学者采用地质-构造分析方法，少数学者应用物理化学理论进行探讨。我们认为矿床分带是由成矿作用动力学所产生的一种时-空有序结构，是远离平衡的成矿体系中由于输运和化学反应的非线性耦合过程而自发产生的一种自组织现象。因此必须应用物理化学流体动力学来揭示矿床分带性的动力学机制。现在我们就采取这一方法探讨云南个旧成矿区锡石-硫化物矿床原生金属分带形成的动力学机制。

个旧成矿区以锡石-硫化物矿床为最主要的矿床类型，其金属分带可以马拉格矿田为典型代表。该矿田的成矿金属集中分布在北炮台斑状黑云母花岗岩体的东南侧，以此为中心向南东在水平距离 2000m 内，由中心向外，以及在垂向延深 600m 内，自下而上出现如下 5 个金属元素组合带（图 6-8）：Cu→Cu(Sn)→Sn(Cu)→Sn-Pb→Pb-Zn。概括起

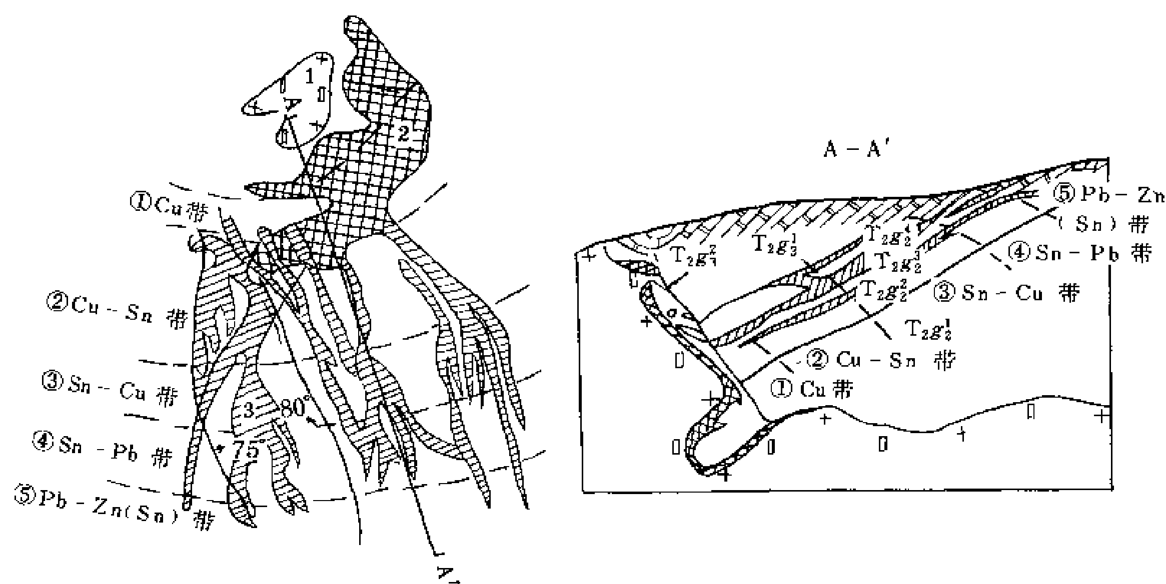


图 6-8　马拉格矿田成矿金属水平分带与垂直分带图

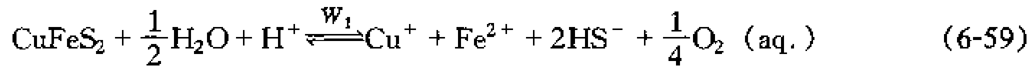
（据冶金部西南冶金地质勘探公司《个旧锡矿地质》，1984）

$T_2k_3^2$—石灰岩与灰质白云岩互层；$T_2k_3^1$—大理岩；$T_2k_2^4$—灰质白云岩与石灰岩互层；$T_2k_2^3$—白云岩；$T_2k_2^2$—白云岩与白云质灰岩互层；$T_2k_2^1$—白云岩。1—斑状黑云母花岗岩；2—夕卡岩中的硫化物矿体；3—层间矿体

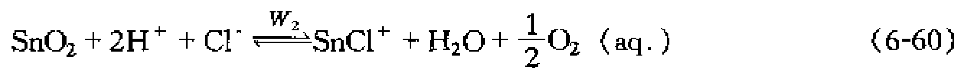
来，矿田中发育有 Cu、Sn、Pb 三个高强度的成矿分带，其特点是：水平方向上 Cu 比 Sn 靠近成矿中心；垂直方向上，Cu 又位于 Sn 之下，与英国 Cornwall 锡矿床中的 Cu、Sn 分布位置相反，也与 Emmons 的地热分带不一致。

一、建立成矿作用的动力学模型

为了阐明 Cu、Sn、Pb 成矿分带的形成机制，我们首先选择了反映三种主要矿石矿物黄铜矿、锡石和方铅矿溶解和沉淀的下列化学反应式：



$$CuFeS_2+\frac{1}{2}H_2O+H^+\overset{W_1}{\rightleftharpoons}Cu^++Fe^{2+}+2HS^-+\frac{1}{4}O_2\ (aq.) \quad (6\text{-}59)$$



$$SnO_2+2H^++Cl^-\overset{W_2}{\rightleftharpoons}SnCl^++H_2O+\frac{1}{2}O_2\ (aq.) \quad (6\text{-}60)$$



$$PbS+H_2S+HS^-\overset{W_3}{\rightleftharpoons}Pb\ (HS)_3 \quad (6\text{-}61)$$

选择上述化学反应式的原则一是考虑成矿热液中 Cu、Sn、Pb 的可能迁移形式，同时又必须有可靠的平衡常数数据。

矿床的金属分带是成矿体系中由于热、质输运和化学反应的非线性不可逆耦合过程而自发产生的一种自组织现象，为此我们建立热液渗流、扩散、化学反应三者耦合过程的动力学方程进行分析与研究。这一动力学方程既能反映热液渗流、扩散和化学反应三种机制之间的耦合与相互作用，又能显示成矿作用的时间演化与空间展布。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t}=-\nabla\cdot\ (J_i^{渗流}+J_i^{扩散})\ +R_i \quad (6\text{-}62)$$

其中：c_i——物种 i（离子、络离子、分子）的浓度；

∇——哈密顿算子（空间导数矢量），$\nabla=\boldsymbol{i}\frac{\partial}{\partial x}+\boldsymbol{j}\frac{\partial}{\partial y}+\boldsymbol{k}\frac{\partial}{\partial z}$；

$J_i^{渗流}$（v_{c_i}）——渗流通量，v 是渗流速度；

$J_i^{扩散}$（$-D_i\nabla c_i$）——扩散通量，D_i 是物种 i 的有效扩散系数，∇c_i 是物种 i 的浓度梯度。

R_i——在所研究的空间内物种 i 由于化学反应所生成或消耗的总速率。

$R_i=\sum_\alpha \nu_\alpha^i\cdot W_\alpha$，其中 W_α 是反应 α 的速率，ν_α^i 是物种 i 的计量系数。

如分别以 O、P、Q、Y、Z、A、R、S、U、X、B、C 表示参与反应（6-59）、（6-60）、（6-61）的 O_2、Cu^+、Fe^{2+}、HS^-、H^+、$CuFeS_2$ 及 $SnCl^+$、$Pb(HS)_3^-$、Cl^-、H_2S、SnO_2 与 PbS 的浓度（mol/L），则对于上述三个反应所构成的化学反应网络系统内涉及的各物种，由连续性方程（6-62）可以具体写出它们的渗流-扩散-化学反应动力学方程如下：

$$\frac{\partial O}{\partial t}=D_O\frac{\partial^2 O}{\partial r^2}-v\frac{\partial O}{\partial r}+\frac{1}{4}W_1+\frac{1}{2}W_2$$

$$\frac{\partial P}{\partial t}=D_P\frac{\partial^2 P}{\partial r^2}-v\frac{\partial P}{\partial r}+W_1$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t}=D_Q\frac{\partial^2 Q}{\partial r^2}-v\frac{\partial Q}{\partial r}+W_1$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} - v \frac{\partial R}{\partial r} + W_2$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = D_S \frac{\partial^2 S}{\partial r^2} - v \frac{\partial S}{\partial r} + W_3$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D_U \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} - v \frac{\partial U}{\partial r} - W_2$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_X \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} - v \frac{\partial X}{\partial r} - W_3$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} - v \frac{\partial Y}{\partial r} + 2W_1 - W_3$$

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 Z}{\partial r^2} - v \frac{\partial Z}{\partial r} - W_1 - 2W_2$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -W_1$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -W_2$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -W_3$$

其中 r 表示空间坐标，t 表示时间；D_O、D_P、D_Q、D_R 等分别是 O_2、Cu^+、Fe^{2+}、$SnCl^+$ 等的扩散系数。

利用 Ortoleva 等（1986）所给出的化学反应速率表达式，可将动力学方程中的反应速率 W（化学反应式（6-59）的 W_1）表示为：

$$W_1 = k_1\ (A+a)^{2/3}\ (K_1 Z - PQY^2 O^{1/4}) \tag{6-63}$$

其中 k_1 与 K_1 分别是反应速 率常数与平衡常数，在（$A+a$）一项上的指数 2/3 反映了速率对矿物颗粒表面积的依赖性。量 a 用以控制黄铜矿的成核作用。a 取以下数值：

$$a = \begin{cases} 0, & \text{当} \dfrac{PQY^2 O^{1/4}}{Z} < K_{N1}\text{，且 } A = 0 \text{ 时，} \\ a_0 & \text{其它情况（一个小正数）} \end{cases}$$

这里 K_{N1}（$>K_1$）是成核作用发生的阈值。利用以上表达式，当 $PQY^2 O^{1/4}/Z$ 超过阈值时（这时 W_1 取负值），黄铜矿成核并生长。当 $W_1 = 0$ 时反映了平衡条件，而当 $PQY^2 O^{1/4}/Z$ 小于阈值时则不生成黄铜矿。对于反应式（6-60）和（6-61），完全类似地，可将反映反应速率的项 W_2 与 W_3 表示为：

$$W_2 = k_2\ (B+b)^{2/3}\ (K_2 Z^2 U - RO^{1/2}) \tag{6-64}$$

$$W_3 = k_3\ (C+c)^{2/3}\ (K_3 XY - S) \tag{6-65}$$

这里 k_2、k_3 与 K_2、K_3 分别是反应式（6-60）和（6-61）的反应速率常数与平衡常数，而 b、c 则分别用以控制锡石与方铅矿的成核作用。b、c 取以下数值：

$$b = \begin{cases} 0, & \text{当 } RO^{1/2}/\ (Z^2 U) < K_{N2}\text{，且 } B = 0 \text{ 时，} \\ b_0 & \text{其它情况（一个小正数）} \end{cases}$$

$$c=\begin{cases}0 & \text{当 } S/(XY)<K_{N3}\text{，且 } C=0 \text{ 时} \\ c_0 & \text{其它情况（一个小正数）}\end{cases}$$

K_{N2}（$>K_2$）与 K_{N3}（$>K_3$）是成核作用发生的阈值。

二、数值模拟

我们要求在某一空间范围 $0<r<L$ 内解上述偏微分方程组。初始浓度是热液流注入围岩前原岩中各物种的浓度，边值条件如下：

$r=0$ 时，矿液中各该物种的浓度；

$r=L$ 时，$\dfrac{\partial O}{\partial r}=\dfrac{\partial P}{\partial r}=\dfrac{\partial Q}{\partial r}=\cdots=0$

为了对所研究矿床的金属分带进行数值模拟，首先必须取得方程式（6-62）至(6-65)中各种物理化学与动力学参数的值，其中包括初始浓度和边界浓度、扩散系数、反应的平衡常数、反应的速率常数以及热液的渗流速度等。在这些参数中平衡常数是已知的，部分物种的初始浓度根据基岩中的实测丰度值，部分物种的扩散系数根据元素的浓度、岩石的密度、孔隙度与渗透率等参量的实验测定值计算，热液的渗流速度根据围岩蚀变反应的动力学实验所得到的速率常数与反应速率，利用质量迁移理论计算而得。边界浓度与反应速率常数以及上述参量的其余部分数值则由于缺少动力学实验等资料，只能在合理范围内进行估计。这也符合数值模拟要求改变参量数值的需要。事实证明，有些参数（例如反应速率常数）和其它动力学参数相比对于模拟结果的影响是次要的。所取得的部分动力学参数值见表 6-6。

表 6-6　部分动力学参数值

物　　种	边界浓度（mol/dm^3）	初始浓度（mol/dm^3）
Cu^+	6.3×10^{-3}	3.1×10^{-5}
Fe^{2+}	3.6×10^{-3}	9.0×10^{-5}
$SnCl^+$	4.2×10^{-3}	8.1×10^{-5}
$Pb(HS)_3^-$	1.4×10^{-3}	5.7×10^{-5}
Cl^-	7.4×10^{-1}	1.4×10^{-2}
H_2S	1.0×10^{-1}	1.0×10^{-2}
HS^-	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}
H^+	3.3×10^{-5}	1.0×10^{-7}
O_2	1.0×10^{-28}	1.0×10^{-32}
$CuFeS_2$	0	0
SnO_2	0	0
PbS	0	0
物　　种	**扩散系数（m^2/s）**	**平　衡　常　数**
Cu^+	1.556×10^{-8}	化学反应（6-59）式
Fe^{2+}	0.902×10^{-8}	$K_1=2.19\times10^{-42}$
$SnCl^-$	0.996×10^{-8}	化学反应（6-60）式
$Pb(HS)_3^-$	1.121×10^{-8}	$K_2=1.59\times10^{-29}$
Cl^-	2.29×10^{-7}	化学反应（6-61）式
H_2S	1.41×10^{-7}	$K_3=3.24\times10^{-6}$
HS^-	1.84×10^{-8}	
H^+	4.50×10^{-7}	热液渗流速度
O_2	2.10×10^{-7}	$v=4.6\times10^{-6}m/s$

取得各种必要的物理化学与动力学参数的数值之后，即可用有限差分方法对表征成矿体系的动力学行为的偏微分方程组求数值解，得到数值模拟结果。图 6-9 表示在成矿热液流体渗流、扩散与化学反应三种机制耦合过程的联合作用下，$CuFeS_2$ 分带生成和发展的时间演化与空间展布，反映了分带形成的动力学机制与其时-空结构之间的统一关系。进行数值模拟时，假定坐标原点为矿源或矿化中心，成矿溶液从此中心流入围岩并自左向右流动。上述图解表示黄铜矿化由近及远和由弱到强的演化过程，值得注意的是它表现出先由近及远然后又略向中心收敛的向心浓集趋势。这一特点同样反映在 SnO_2 和 PbS 分带生成和发展的时-空结构上（图 6-10、6-11）。

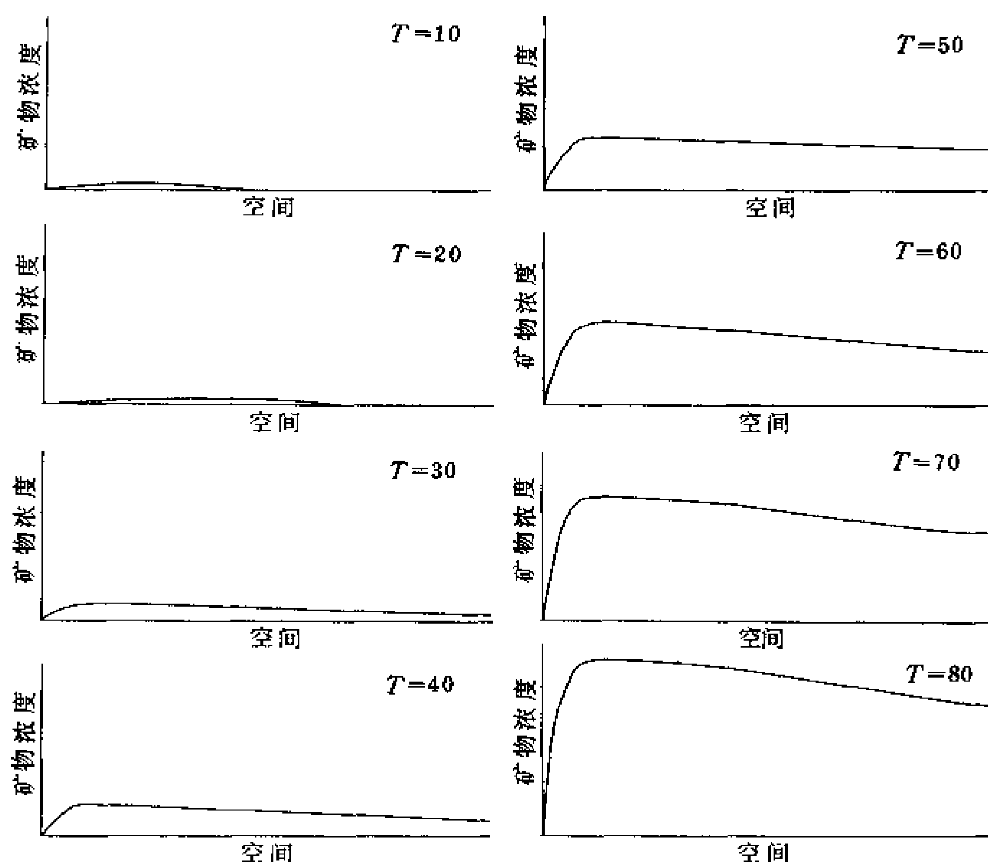


图 6-9　黄铜矿（$CuFeS_2$）分带生成和发展的时间演化与空间展布的数值模拟

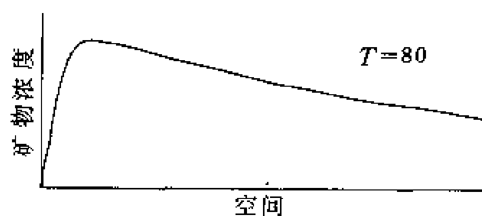


图 6-10　锡石（SnO_2）分带发展晚期锡石的向心浓集趋势

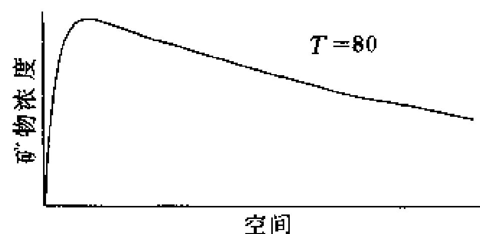


图 6-11　方铅矿（PbS）分带发展晚期方铅矿的向心浓集趋势

将图 6-9、6-10、6-11 进行对比即可得出关于个旧矿区马拉格矿田原生金属分带的重要推论。根据马拉格矿田存在一个成矿中心的基本事实，如果 Cu、Sn、Pb 矿化由同一成矿中心一次同时发生，则三 者同时沉淀必将导致其在空间上的相互叠合而难以形成 Cu、Sn、Pb 的顺序空间分带。我们有理由推断个旧成矿区各矿田内普遍出现的这种顺序空间分带可能是由于多次矿化活动间歇性地相继发生而产生的。每一次脉动伴随有相应的物种分离机制，从而在前一次矿化活动之后使成矿溶液的成分发生相应的改变。可能至少有三次成矿脉动与相应的物种分离，产生了分别以 Cu、Sn 和 Pb 为主成分的三股成矿溶液。它们相继的分异沉淀既形成了分别以 Cu、Sn 和 Pb 为主的矿石分带，又使相邻各带之间出现成分上的渐变过渡关系。

为了检验分带模式的这一成因假设，并进一步探讨其动力学机制，我们利用计算机模拟寻求分带模式的控制因素。将成矿溶液渗流、扩散与化学反应的各种物理化学与流体力学参数（热液流速、反应速率常数、边界浓度与初始浓度等）按照各种不同组合进行多次模拟试验，发现成矿热液的渗流速度及边界浓度（热液所携带的成矿金属的浓度）与初始浓度（围岩中成矿金属的浓度）的比差是成矿分带模式的主要控制因素。

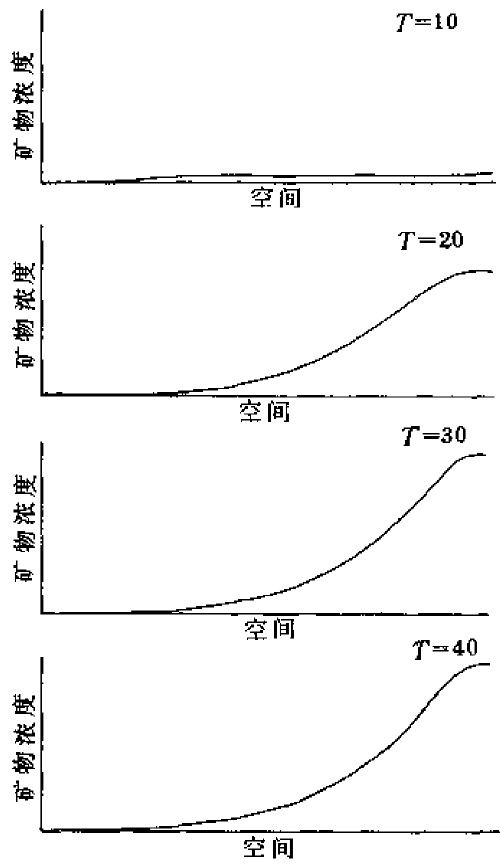


图 6-12　在含铅溶液流速最高与边界浓度低于初始浓度的条件下 PbS 浓度的时-空分布曲线离开成矿中心发散

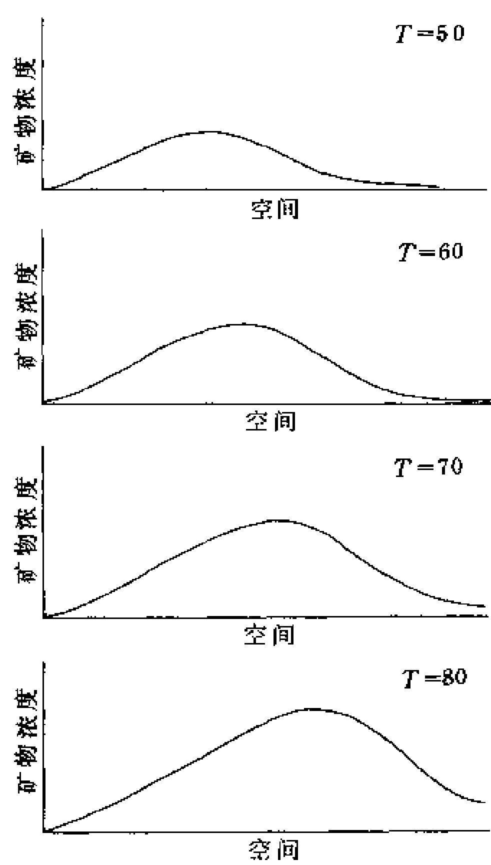


图 6-13　在含锡溶液流速中等与边界浓度低于初始浓度的条件下 SnO_2 浓度的时-空分布曲线向中间部位集中

马拉格矿田由缓倾斜的管状矿体所组成。在管状断裂发生后，伴随第一次成矿脉动所析离的含 Pb 热液以较高流速沿断裂渗流并在远离成矿中心的断裂末端沉淀成矿，形成了离心发散的外带和上带（图 6-12）。然后，伴随第二次成矿脉动所析离的含 Sn 溶液以中等流速沿管状断裂渗流并在中间部位沉淀成矿，形成中带（图 6-13）。这两次矿化活动以 Pb、Sn 在成矿溶液中的相对低浓度（与围岩中的相对高含量相比）为特征，指出围岩中的 Sn、Pb 含量对于成矿作用具有重要意义。这一点与个旧矿区的矿质具有岩浆与地层的混合来源相一致。最后，伴随第三次成矿脉动所析离的含 Cu 溶液以最低流速沿断裂渗流并在靠近成矿中心部位沉淀成矿，形成了内带和下带（图 6-14）。本次矿化活动以 Cu 在成矿溶液中与围岩中相比的相对高浓度为特征。这反映了成矿金属 Cu 主要来源于岩浆的可能性。

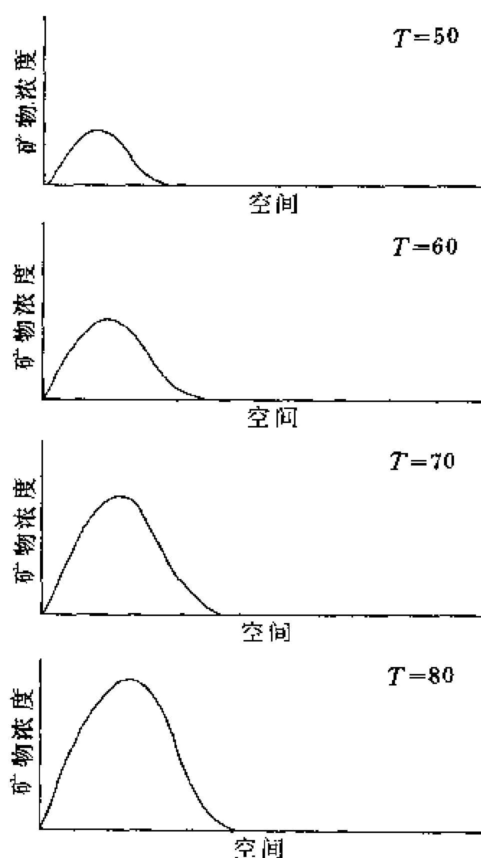


图 6-14 在含铜溶液流速最低与边界浓度高于初始浓度的条件下 $CuFeS_2$ 浓度的时-空分布曲线向成矿中心收敛

总之，伴随成矿脉动所析离的含不同金属的成矿溶液，在其中的金属浓度与围岩中的浓度的特定比差下，依次沿断裂通道以不同速度运移，继之分异沉淀，这可以解释个旧成矿区锡石-硫化物矿床内不同于典型地热分带的特殊时-空分带模式。这种动力学模型将成矿作用的机制与成矿物质的来源结合起来。

第五节 构造物理流体动力学与成矿作用

地质工作者早已发现许多原生金属矿床分布在岩株或岩钟等侵入体之中及其周围，并与侵入过程中或在其后所形成的断裂裂隙有关。70 至 80 年代的研究工作进一步发现，在侵入体的顶部和周围发育有以岩体为中心的放射状与同心圆状的断裂构造系统，其构造位向与区域构造体系截然不同。产生断裂的能量来源于岩体的侵位，而其应力则来自与侵入活动有关的热应力与岩浆及热液的驱动力，因此可以称这种断裂构造为“热致与流体驱动的断裂构造”。这类断裂构造的形成是构造物理学和流体动力学过程相耦合的结果。我们称这一边际科学领域为“构造物理流体动力学”。

一、流体驱动断裂的形成机制

研究表明，如果初始含水 2.0%（质量分数）的岩浆熔体侵位于 2km 深处，当约 33%的岩浆发生结晶时就会被水所饱和。此后熔体的进一步冷却与结晶将导致“后退沸腾”（或“二次沸腾”）(retrograde boiling or second boiling)。发生后退沸腾时，岩浆熔体的体积膨胀，内压增大。体积的增大和熔体的饱和水含量成正比，而与压力成反比。当含

水 2.7%的花岗质熔体在 2km 深处全部结晶时，体积将膨胀近 50%，所积聚的内压可高达 $n\times100$MPa（$n\times1000$kg/cm^2），而最坚韧围岩的抗张强度也仅 $n\times10$MPa。多数刚性围岩难以借塑性形变适应如此巨大的体积改变，因而必将发生脆性断裂，称为“水力断裂”（hydrofracturing or hydraulic fracturing）。图 6-15 表示由于后退沸腾所释放的机械能，以及在不同静岩压力与深度下的相应断裂强度。在大约 2km 的深处，熔体中水的溶解度达到极大值（$w_{H_2O}=2.7\%$），此时断裂强度将大于围岩和已而结花岗岩的抗张强度并使后者发生水力断裂。

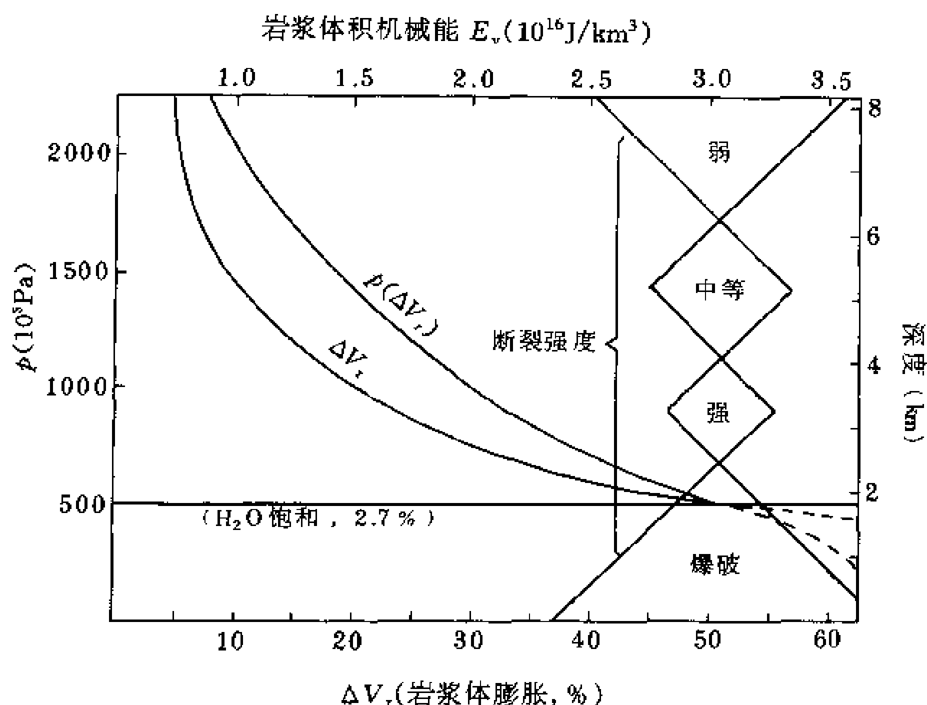


图 6-15 后退沸腾时岩浆熔体的体积及机械能改变与断裂强度的关系
（据 Burnham、Ohmoto，1980）

水力断裂作用的发生可以利用 Griffith 断裂理论的“复合破裂包络线”（composite failure envelope）（图 6-16）作应力分析。图 6-16A 中横坐标轴的正端表示压应力，负端表示张应力；纵坐标轴表示剪切应力。半圆表示应力圆（Mohr 氏圆），其与横坐标轴的右交点表示最大主应力（σ_x），而左交点则表示最小主应力（σ_z），二者之差即为差异应力。弧线表示复合破裂包络线。岩石内的孔隙流体压力 p 是影响脆性固体强度的最重要参量之一。图 6-16 中有效最大主应力（$=\sigma_x-p$）、有效最小主应力（$=\sigma_z-p$）和孔隙流体压力均用岩石的抗张强度 T 表示。张性断裂垂直于张性最小主应力方向。当应力圆与破裂包络线相接触时即发生断裂。

如果断裂产生后有热液流体沿断裂面流动，则热液的流动将对断裂的扩张与延伸起重要作用。由于热液的密度小于岩石密度的 1/2，因而热液必然沿断裂上升，并在断裂面顶端积聚压力，造成断裂面顶端的热液与相邻岩石中的孔隙水之间的压力差。现以复合包络线（图6-16）中的原点表示断裂顶端的热液压力，并假定岩石中孔隙水压力保持恒定。

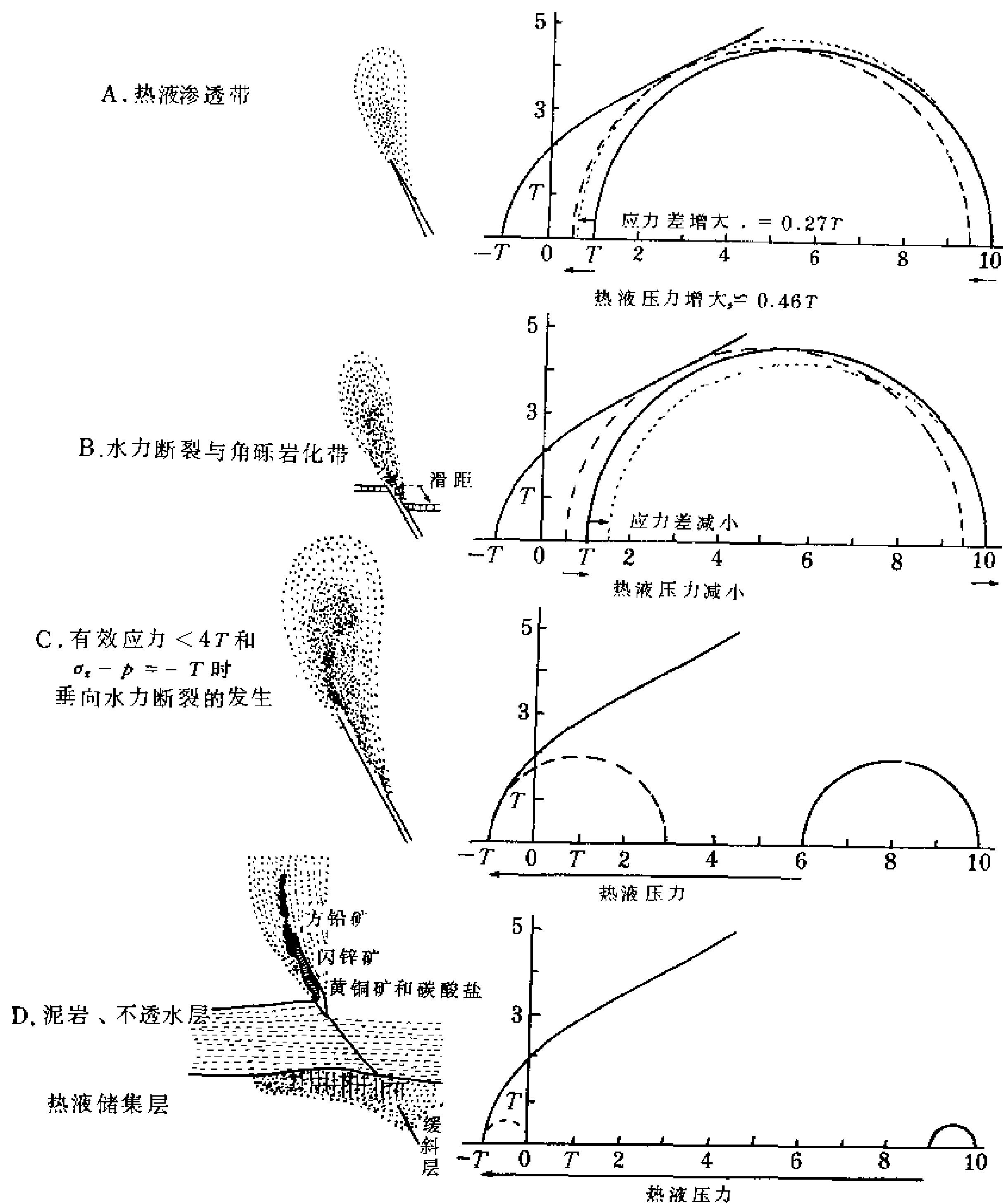


图 6-16 热液压力与差异应力对断裂作用与角砾岩化的影响(假定孔隙水压力保持恒定)
(据 Phillips, 1972)

A—因差异应力增大而导致岩石断裂；B—因热液压力骤降，差异应力减小而导致岩石爆裂；
C—因热液压力增大而导致岩石断裂；D—不透水泥岩层对断裂的影响

断裂顶端的热液压力增大，将使断裂面之上岩石中的差异应力减小，从而使岩石在不断减小的差异应力下发生断裂。

当差异应力较大（例如等于 $9T$），接近于产生断裂之值时，则只需热液压力稍大于孔隙水压力（$\approx 0.46T$）即可使岩石发生断裂，且使热液流至断裂顶端，并渗透到周围岩石的孔隙中，同时因低密度的水溶液向上浮升，因此在断裂的上盘形成较宽广的渗透带（图 6-16A）。如果岩石骤然发生断裂，则断裂尖端的热液压力突然下降，使断裂区的差异应力略有减小，从而使在高压时被溶液渗透的岩石突然爆裂，形成角砾岩（图 6-16B）。当热液压力大于等于最小主应力与岩石的抗张强度之和（$p \geqslant \sigma_2 + T$）时，则差异应力将降至小于等于 $4T$，此时产生垂向的张性断裂或角砾岩带，虽有膨缩但无侧向位移。有时尚可由主断裂繁衍出垂向分支（图 6-16C）。如果断裂向上延伸受到韧性和不透水层的限制，则热液将在透水性和脆性较好的岩石中产生水力断裂；更大的压力下生成许多几乎直立的断裂，而上覆泥岩则因热液流动而发生变形（图 6-16D）。

关于流体驱动断裂作用的动力学机制，Spence、Sharp 和 Turcotte（1987）曾研究了浮力驱动的断裂扩展问题，认为断裂尖端附近的断裂力学决定着断裂的大小和扩展速率。Lister（1990）进一步研究了弹性介质中浮力驱动的、充满流体的二维断裂的稳态扩展，并得出结论：断裂力学只决定断裂尖端的局部结构，而断裂的宽度和扩展速率则决定于流体动力学。

二、岩浆侵入体周围断裂系统的分布及其对于成矿的控制作用

Koide 和 Bhattacharji（1975）利用不同宽高比的岩浆侵入体周围无限弹性的岩石介质中三维弹性理论的精确解求得岩体周围的应力分布，根据不同的应力条件判定断裂作用的方式，然后进一步追索岩体周围断裂模式的空间分带性及其对于成矿的控制作用。

在 -2×10^8Pa 的岩浆压力作用于顶部和 -1×10^8Pa 的静岩应力（相当于 4km 的深度）及 -0.9×10^8Pa 的平均热液压力下，长球状岩浆体周围的应力分布如图 6-17 所示。图中 A 表示宽高比（D/H）为 1/1.4 的近球状岩浆体，B 表示 D/H 为 1/100 的直立长球状岩浆体。图中实线表示平行于径向平面的最大张应力等值线，而虚线则表示垂直于径向平面的主应力的等值线。图中比例尺是任意的。在漏斗状断裂面（C.F.）内最大张应力大于主应力。

根据不同应力条件，可能发生三种断裂作用方式，从岩浆体壁向外依次为：①连续张性断裂带；②脆性断层带；③无断层带。连续张性断裂发生在有效张应力（$\sigma - p$）大于零的条件下。脆性断层带中包含许多张性断裂和开张的剪切断裂，它们发生在剪切应力超过内摩擦力（即 $\tau > \mu_s(\sigma - p)$）的条件下（μ_s 为静摩擦系数）。延性断层是出现在脆性断层与无断层带之间的非开张断裂，其外是无断层带。

三种断裂作用方式的空间分布对于断裂模式及热液成矿作用与蚀变作用的分带性具有重要的控制作用。一般，岩浆能侵入于开阔的、连续的张性断裂或大的脆性断裂带中；而热液流体则既可渗流于连续张性断裂中，又容易环流于脆性断裂内。因此连续张性断裂带与脆性断层带是矿石定位的有利场所。

根据图 6-17 所表示的应力分布和上述不同断裂作用方式发生的应力条件，我们将长球状岩浆体（$D:H=1:1.4$ 及 $1:100$）周围断裂模式的带状分布表示在图 16-18 中，其应力条件是岩浆压力 $=-2\times10^8$Pa，静岩应力 $=-1\times10^8$Pa，热液流体压力 $=-0.9\times10^8$Pa。

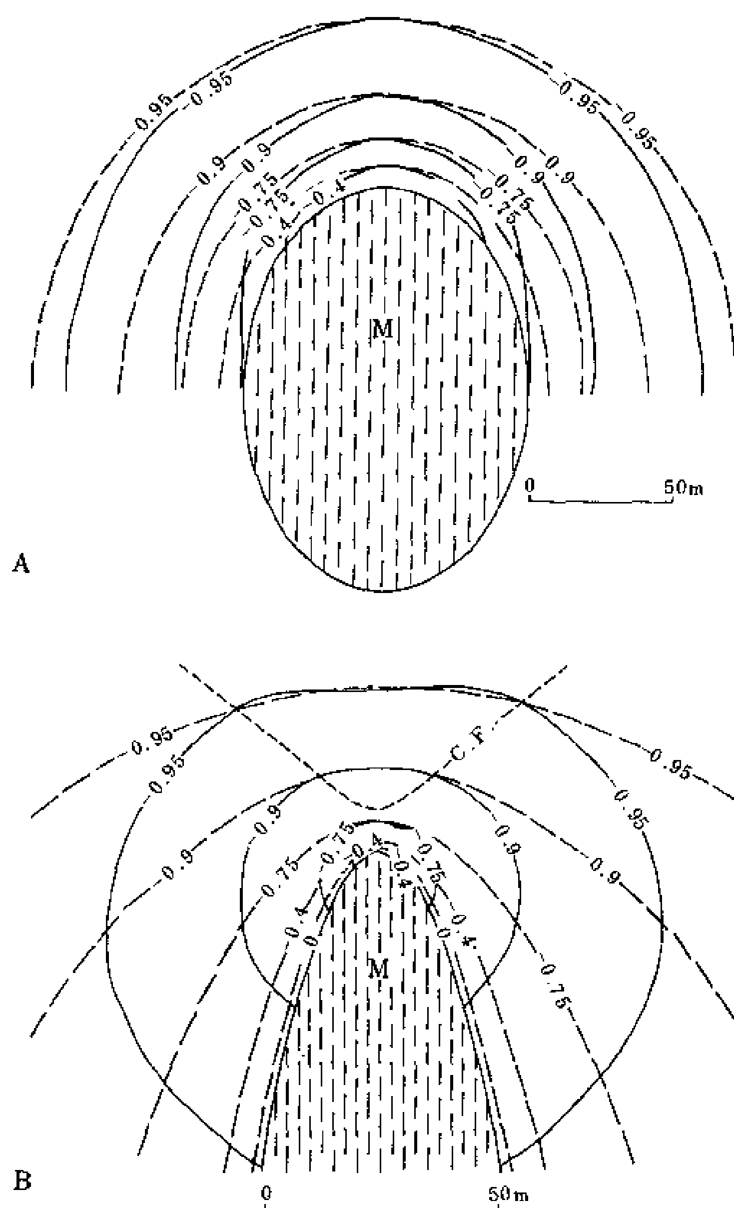


图 6-17　在 -2×10^{8}Pa 的岩浆压力作用于顶部和 -1×10^{8}Pa 的静岩应力（相当于 4km 深度）及 -0.9×10^{8}Pa 热液压力下长球状岩浆体周围的应力分布（M 示岩浆体）

（据 Koide、Bhattacharji，1975）

图中 EO、EO′分别表示同心圆状和放射状连续张性断裂的分布范围，B 及 B′分别表示同心圆状和放射状脆性断层的分布范围，RT、CT、RS、CS 分别表示放射状连续张性断裂、同心圆状连续张性断裂、放射状脆性断层和同心圆状脆性断层。复合断裂模式（如 RT·CT）的第一个符号表示主导的断裂模式。图中比例尺是任意的。

将图 6-18 中的具体情况加以归纳，可以得出如下结论：在长球状岩浆体周围可以同时形成放射状和同心圆状断裂系统；当岩浆压力和热液流体压力略大于静岩压力时，则放射状断裂在近球状岩浆体周围或在直立长球状岩浆体顶部的正上方或其侧旁，占主导地

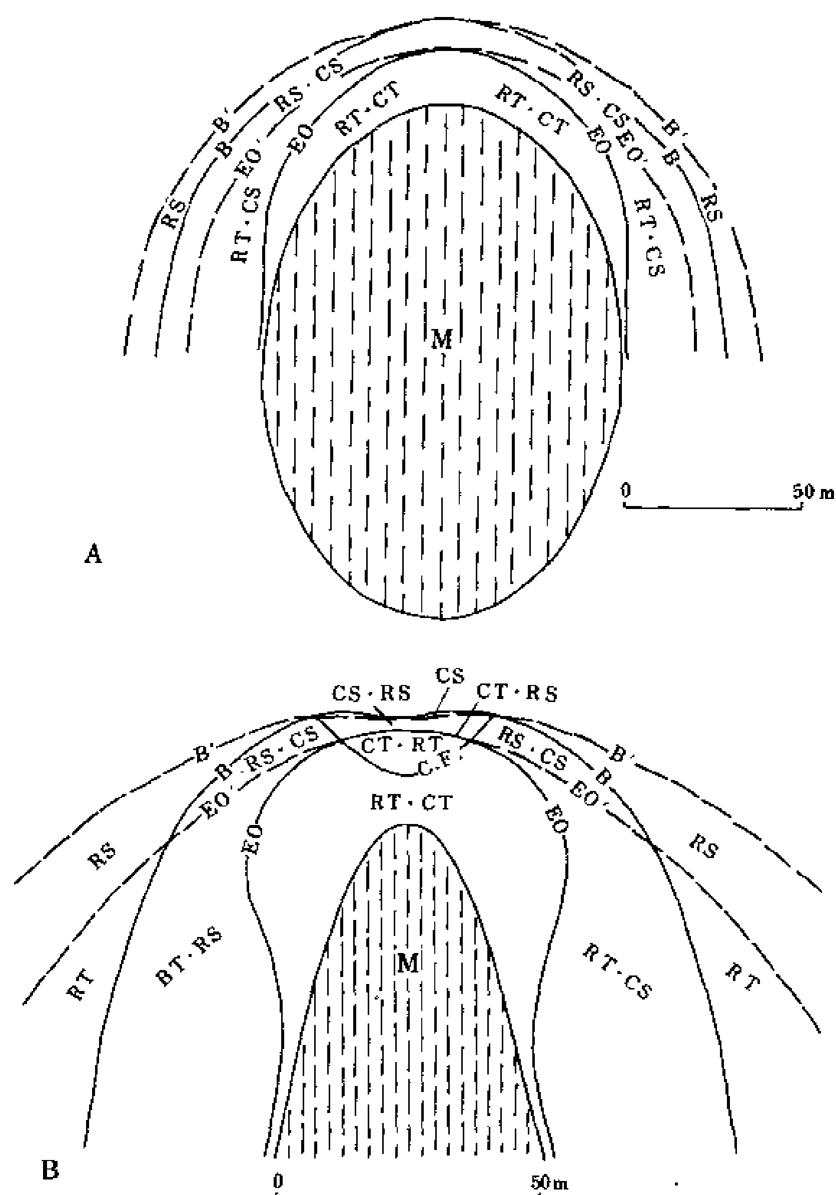


图 6-18　长球状岩浆体周围断裂模式的带状分布示意图

(据 Koide、Bhattacharji，1975)

条件：岩浆压力 = -2×10^8Pa，静岩应力 = -1×10^8Pa，热液流体压力 = -0.9×10^8Pa

位；当岩浆压力和热液流体压力大大超过静岩压力时，则同心状断裂在直立长球状岩浆体之上的漏斗状断裂面（C.F.）的区域内占主导地位，在漏斗状断裂带的中心区域则因沿漏斗状正断层的位移而形成地堑或火山口坍陷，沿着长球状岩浆体的中轴或者沿着以同心圆状为主的断裂带与以放射状为主的断裂的边界则可形成角砾岩筒。

最后，我们以美国 Arizona 州 Safford 地区 San Juan 斑岩铜矿床为例，对以上模式加以说明。该矿区的地质 略图表示在图 6-19 中。图中表示石英二长斑岩岩颈及以其为中心的断裂-岩墙系统，其显著特点是具有呈中心对称的放射状和同心圆状分布的断层-脉、矿化

节理和若干斑岩岩墙系统，并有侵入角砾岩筒出现。这种中心对称的放射-同心圆状的断裂模式显然是发生在浅成次火山侵入体顶部的热致与流体驱动的断裂构造系统，产生断裂的能量来源于岩体的侵位，而其应力则来自与侵入活动有关的热应力与岩浆及热液的驱动力。断裂发生在岩浆侵位之后某一时期，此时岩浆与热液流体压力及热应力已大大超过静岩压力。

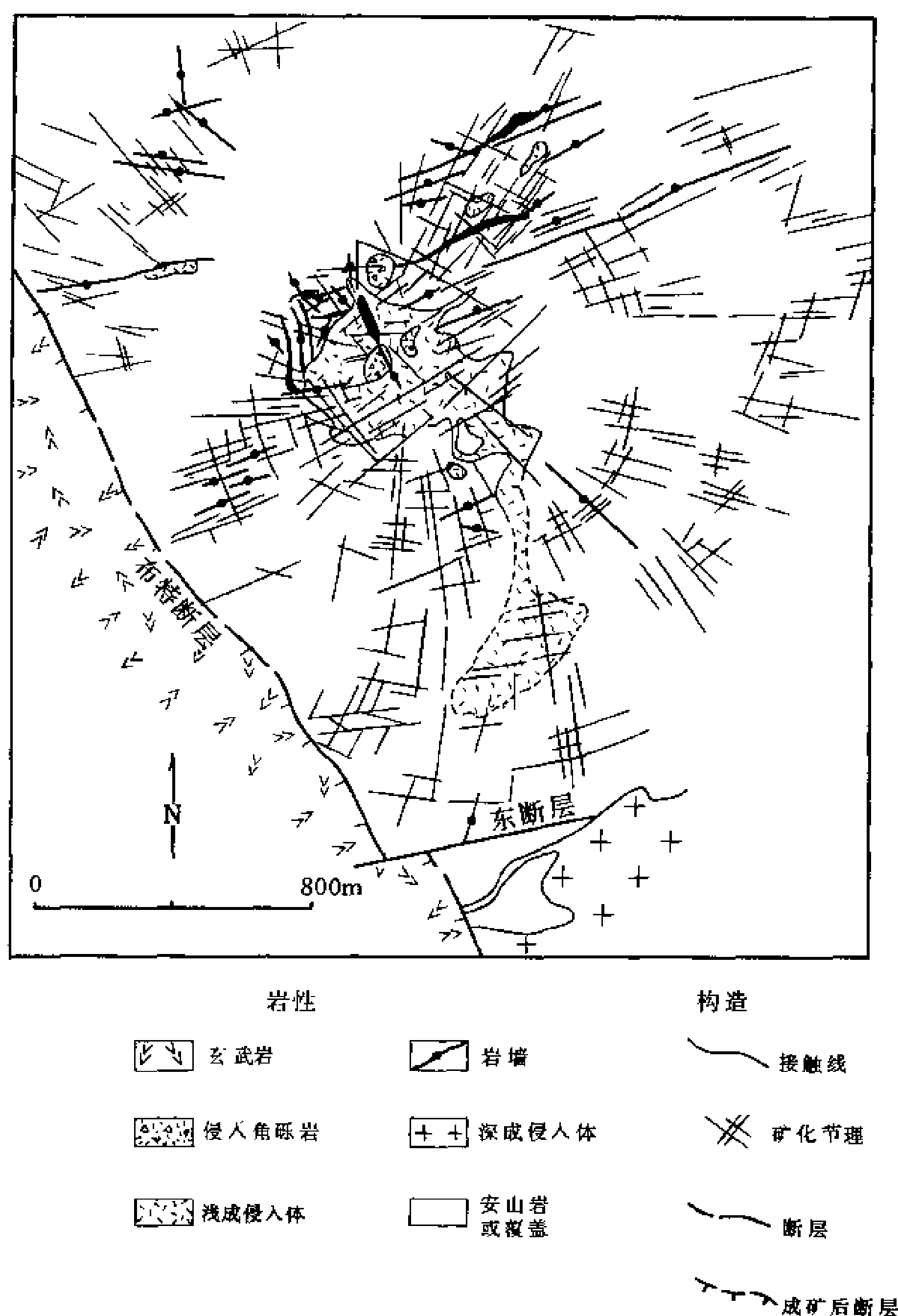


图 6-19　美国 Arizona 州 Safford 地区 San Juan 矿区地质略图

（据 Heidrick、Titley，1982）

第七章　部分熔融、分异结晶及岩浆成矿作用

第一节　岩浆成矿作用概述

作为成矿母岩的岩浆岩，其先决条件必须是富集了某种成矿元素。所谓成矿母岩首先是要提供矿质来源，它是矿源体，但矿体可以赋存、也可以不赋存在成矿母岩中。例如含Cr的及含Cu、Ni的镁铁质、超镁铁质岩，它既提供矿质来源，是矿源体，又是赋矿的围岩，即矿体直接赋存在成矿母岩中；另外，与含W石英脉有成因联系的花岗岩，它也是成矿母岩，是矿源体，但不一定是赋存矿体的围岩，含W的石英脉体有时候在花岗岩中，有时候却不在花岗岩中。

主要由岩浆（或岩浆岩）提供成矿物质的矿床有如下几类。

一、岩浆矿床

（1）早期岩浆矿床　产在超镁铁质杂岩体中的纯橄岩内的铬铁矿矿床属于结晶分异作用形成的早期岩浆矿床。著名的布什维尔德层状铬铁矿矿床便是范例，它由辉长岩、苏长岩、铬铁矿矿层及斜方辉橄岩构成。铬铁矿是早期结晶的矿石矿物，就是说在岩浆侵入以前它就结晶了。

（2）岩浆熔离矿床　铜-镍硫化物矿床属典型的岩浆熔离矿床，如加拿大的肖德贝里和我国四川的力马河。与这类矿床有关的岩体多为岩盆、岩床和岩盘，有良好的分异特征，最常见的母岩是苏长岩、苏长-辉长岩及二辉橄榄岩等。

（3）晚期岩浆矿床　在大的超镁铁质—镁铁质杂岩体中，残余熔融作用形成的钒钛磁铁矿矿床产在岩体上部镁铁质岩层的下部，形成似层状矿体，也显示了明显的分异特征。

二、岩浆-热液过渡型矿床

这类矿床实际上包括了岩浆分异作用及岩浆晚期残余熔体-溶液（甚至岩浆期后热液）对早期结晶岩石的自交代作用所形成的矿床。这类矿床主要与花岗岩类有关，并且可以划分出四类来。

（1）伟晶岩（花岗伟晶岩、碱性伟晶岩）型矿床　从花岗岩浆结晶分异晚期派生出来的熔体-溶液继续向上侵位，在一定深度与相对封闭的条件下，再进行充分的结晶分异，从而使Li、Be、Nb、Ta、Rb、Cs等稀有金属在一定部位富集成矿。新疆可可托海3号伟晶岩脉便是典型的范例，它的环带构造（图7-1）反映了完善的结晶分异作用。

（2）钠长石化、云英岩化花岗岩型矿床　把这类矿床归在晚期岩浆矿床还是岩浆期后气成-热液矿床，一直是矿床学家们感到棘手的问题。其实，它既不属于此二者，但又兼有此二者的特征。它和伟晶岩型矿床相似，有着同样的初始岩浆和物质成分，只不过是侵位较浅，没有那样充分的分异条件，但也能看到明显的分异特征。我国华南有许多这种类型的矿床，如江西的414矿床和湖南的430矿床等。这些含矿花岗岩体有似层状结晶分异

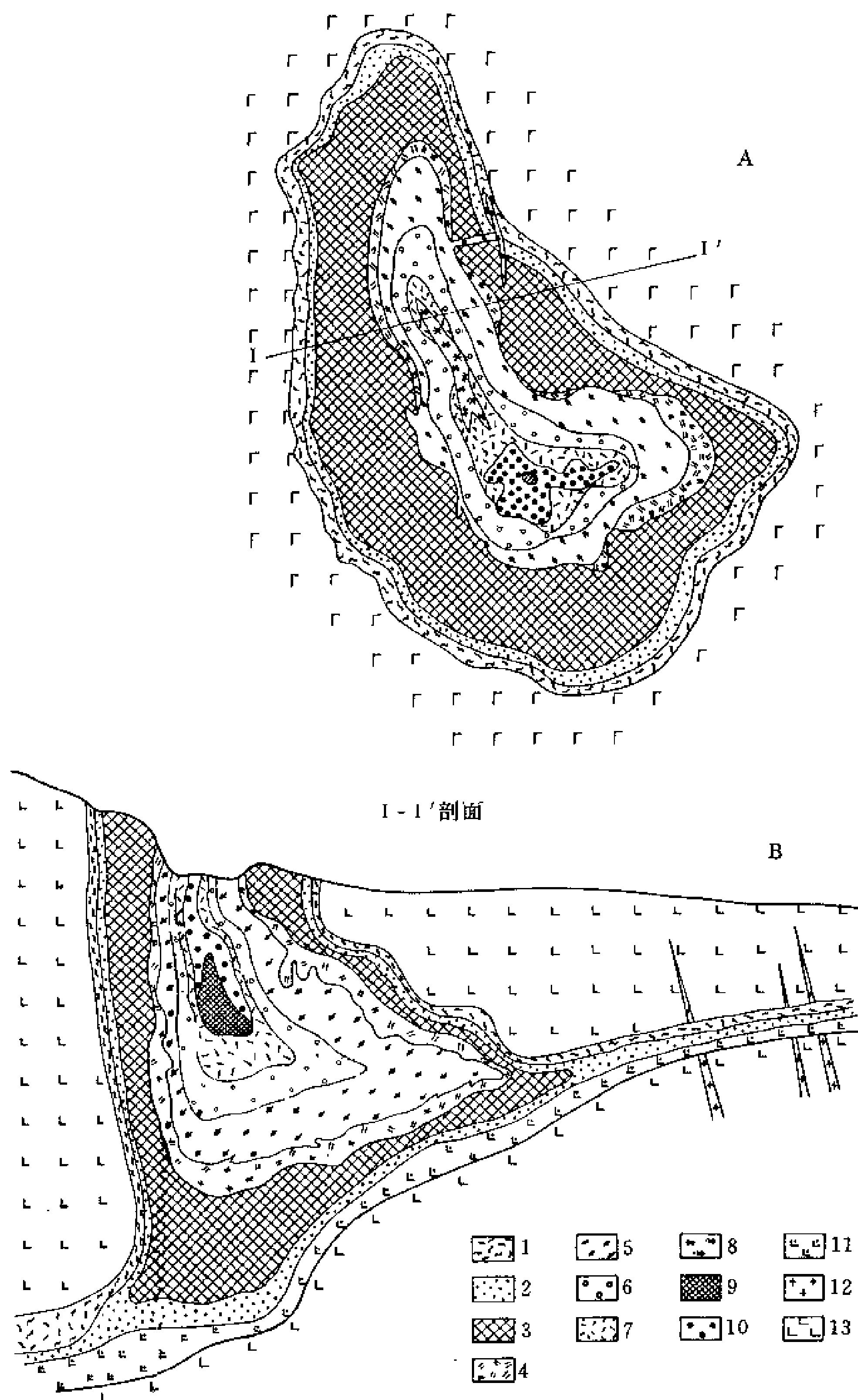


图 7-1　新疆可可托海 3 号伟晶岩脉的环带构造（A 为平面图，B 为剖面图）

（据可可托海矿务局地测科）

1—文象、似文象石英微斜长石带；2—糖粒状钠长石带；3—块状微斜长石带；4—白云母石英带；5—叶钠长石锂辉石带；6—石英锂辉石带；7—白云母钠长石带；8—钠长石锂云母带；9—核部块状微斜长石带；10—核部块状石英带；11—细粒白云母石英钠长石带；12—花岗岩脉；13—角闪辉长岩

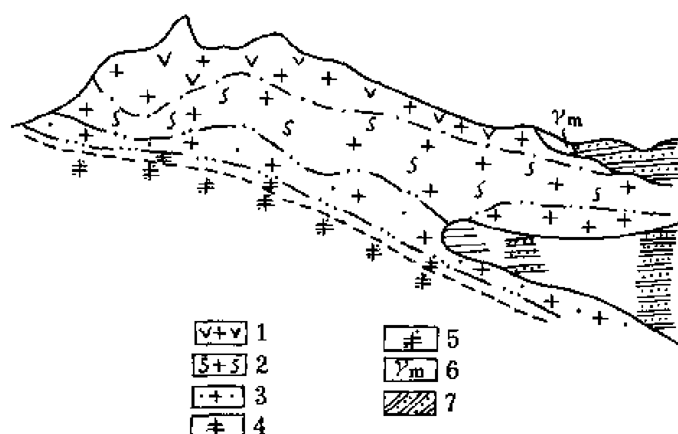


图 7-2　414 矿床地质剖面示意图

（据夏宏远、梁书艺）

1—强钠长石化锂云母花岗岩；2—中钠长石化锂云母化锂白云母花岗岩；3—弱钠长石化锂白云母花岗岩；4—锂白云母-黑鳞云母花岗岩；5—黑鳞云母花岗岩；6—似伟晶岩；7—变质岩

结构的特征（图 7-2）。

（3）*夕卡岩矿床*　一般夕卡岩矿床的形成，总是包含着两个阶段：一是岩浆与围岩的双交代反应阶段（相当于岩浆阶段）；二是热液交代阶段（多数为硫化物矿化阶段）。

（4）*斑岩（亦包括玢岩）型矿床*　它的成矿过程可以说兼有上述三类矿床的特征，只不过它发生在更浅的部位，因而交代蚀变作用呈现更低温的特征，但在主元素成分、pH 值或 K^+/H^+ 和 Na^+/H^+ 的变化规律等方面与上述三类矿床都很相似，胡受奚等（1982）曾指出过这种可对比性。

三、热液矿床

这里的热液既包括由炽热岩浆分异派生的含矿热液，亦包括被加热的天水、地下水等淋滤已固化的岩浆岩或其它岩石而形成的含矿热液。前一种热液矿床在形成时间上与成矿母岩的结晶时代是近于一致的，后一种热液矿床则可以滞后很多。例如新疆金窝子金矿，产在花岗闪长岩中的含金石英脉的时代为 240Ma，而花岗闪长岩的时代为 375Ma。含金石英脉是天水淋滤已固结的花岗闪长岩时，将其中的金活化、移出后与 SiO_2 一道沉淀而形成的，因而这种花岗闪长岩亦是一种成矿母岩。热液矿床的范围很广，它与各类岩浆岩都有关系，这里不再赘述。

四、火山岩型矿床

胡受奚等（1982）按成矿作用类型将与火山作用有关的矿床划分为：①火山岩浆矿床；②火山-次火山气液矿床；③火山沉积矿床。前两类可以说与前面简述的各类矿床有许多相似之处。火山沉积矿床有其特殊之处，它是介于内生矿床与外生矿床之间的过渡类型，其形成过程中既有火山喷气-热液作用参与，又有典型的沉积作用发生，往往是由火山岩浆、火山气液提供成矿物质，而通过沉积作用或成岩作用及热液充填、交代作用形成矿床的。

五、风化壳型矿床

原来的岩浆岩不为矿床，经过风化作用（淋滤、改造），其中的某种金属元素得到富

集或成为易于被工业利用的形式，从而形成矿床。例如，风化壳型稀土矿床便是一例，原来稀土元素含在花岗岩的某些副矿物中，既量少又难选，经风化作用后，原先的稀土矿物被分解，稀土转移到风化作用带，被粘土矿物吸附而富集，并且易于提取。除金属元素外，风化后形成的各类粘土矿物亦是工业原料。

以上简述了各类与岩浆活动有关的矿床，这里要提出的问题是成矿母岩怎样才能富集某种成矿元素，这也是本章所要探讨的主要问题。过去人们把 Cr、Cu、Ni 等岩浆矿床的形成主要归结于分异作用和结晶作用，这种作用把原来岩浆中含量不高或极少的，如 Cu、Ni、Pt 等有用成分富集起来而成为矿床或矿体（胡受奚等，1982）。上述各类矿床的地质简况也说明，在岩浆形成以后能否成矿，结晶分异的充分与否至关重要。现在看起来，这只能是问题的一个方面。对于内生矿床来说，一定的金属矿床类型与一定的岩浆岩有成因联系，即所谓岩浆岩成矿专属性，这是没有多大疑义的。但是，近几年来，岩浆岩成矿专属性的研究再也难以取得更深入的进展。令人困惑的问题是：相似成分的岩浆岩有时富集某种成矿元素，可以形成矿床，有时则毫无成矿的迹象。作者认为，这首先要追究到岩浆起源的问题。就花岗岩来说，它可以是幔源的、壳源的，或者是壳幔混合源的。不同的源所对应的成矿元素的丰度明显不同。例如 Nb 与 Rb 在地壳中的平均含量为 20×10^{-6}与 53×10^{-6}，而在代表上地幔成分的二辉橄榄岩中的含量分别为 0.62×10^{-6}与 0.68×10^{-6}。如果花岗岩分别起源于二者的话，其元素背景丰度是不一样的，也就是元素富集起点是大不一样的。其次涉及到岩浆形成方式的问题：是岩浆成因的？还是交代（花岗岩化）成因的？如果是岩浆成因的话，那么是深部原始岩浆还是地壳重熔作用产生的派生岩浆？如果是重熔作用形成的，那么重熔的程度（部分熔融程度）或比例又如何？这些都会影响到花岗岩浆中成矿元素的原始丰度。例如，含钽铁矿钠长石化云英岩化花岗岩中 Ta 的平均含量为 100×10^{-6}，而地壳中 Ta 的丰度仅 2×10^{-6}，这就是说花岗岩体要从起源物质中富集 50 倍之多的 Ta。部分熔融模型公式是：

$$C_l^i = C_0^i / \left[D_i \ (1-F) \ + F \right]$$

其中 C_0^i 是成矿元素 i 在起源岩石中的丰度；C_l^i 是成矿元素在熔体中的含量；D_i 是成矿元素在各矿物相中分配系数的总和；F 是重熔程度。

在 D_i 趋近于零的极端情况下，如果 $C_l^i/C_0^i=50$ 的话，则 F 值为 0.02，即：

$$100 = 2/F$$

如 $F=2\%$，可以认为如此小比例的部分熔融要分离出岩浆来是不可能的。

一般地讲，W、Sn、Nb、Ta、Be 等元素在地壳中的平均含量是很低的，如果经过一次部分熔融形成了花岗岩的话，它们在花岗岩中的含量，据计算，最高也只能提高 10 倍左右，这样的花岗岩是难以成矿的。作者多年来在华南对花岗岩成矿作用进行了研究，发现许多成矿花岗岩常是区域花岗岩复式岩体的一个部分，即矿区花岗岩有多期次侵入的特征；成矿花岗岩多属于晚期形成的，像这样的岩体有幕阜山、博罗、台山、大吉山、西华山、邓埠仙、苏州及葛源等；成矿元素在每一阶段形成的花岗岩中的含量，从早到晚是逐渐升高的（见表 7-1）。根据这些事实，作者提出了一个重熔再生花岗岩类成矿的多阶段部分熔融与结晶分异复合模式，这就是：

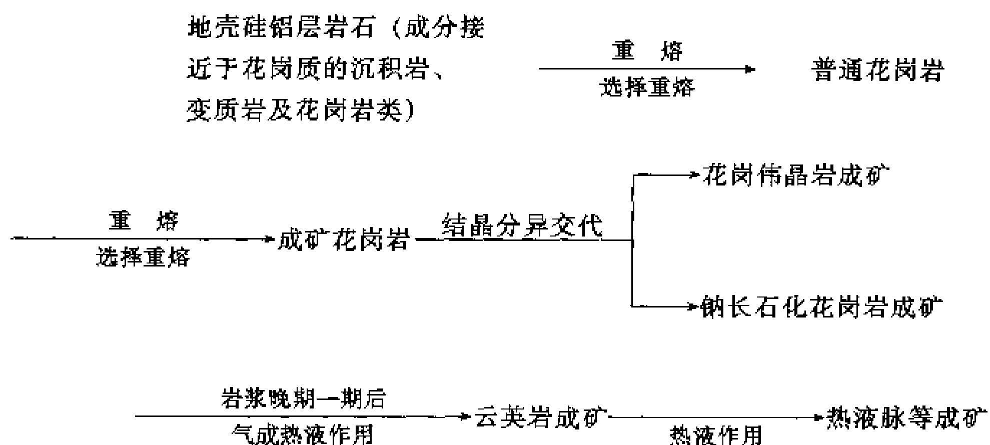


表7-1 多阶段花岗岩成矿元素含量变化表 (10^{-6})

岩体名称	成矿元素	第一阶段	第二阶段	第三阶段
西华山岩体	W	7.0	8.9	70
	Be	15.1	17.3	18.9
	Sn	42.1	32.1	49.2
湖南邓埠仙岩体	W	50.0	69.3	103.6
	Nb	25	29	108
	Ta	20	13	91
江西幕阜山岩体	Be	5.4	10	
	Li	10	7.4	13.1
广西栗木岩体	Ta		4.7	11
	Nb		36	73
	Sn	6.4	12.1	15.1
江苏苏州岩体	Nb	53	63	84
	Ta	2.4	2.5	9.9
	Th	50	63	125

据胡受奚等（1982）资料简化。

因此，本节要说明的主要问题是，岩浆岩要作为成矿母岩，它将由以下因素所决定：①起源物质已经富集了某种成矿元素；②适宜的部分熔融过程（多阶段的、小比例的尤为适合）；③充分的结晶分异过程；④成矿母岩必须富集了某种成矿元素。当然，本章将着重讨论的是其中的第②、③两个因素。

第二节 部分熔融和分离结晶作用模型

上节已论及部分熔融和分离结晶作用对于与岩浆作用有关的成矿作用是极为重要的控制因素，因而建立部分熔融和分离结晶作用模型，并进行定量模拟计算，对于探讨成岩成矿机制（成因及演化）和物质来源都是重要的地球化学手段。这一手段目前已得到广泛而

系统的使用。本节将从某些基本概念入手，扼要介绍各种部分熔融和分离结晶作用模型、过程鉴别及模型参数估算的方法，最后对存在的问题和发展趋势作简要概括。

一、基本概念

限于篇幅，为了论述的方便，仅对下列必须知道的概念作简要介绍。

1．能斯特分配定律

体系中的元素或组分在处于平衡的二相中的浓度（摩尔分数）比为一常数，这就是著名的能斯特分配定律。它的推导极为简单，设微量元素 i 在相 α 和 β 中的化学位（或称“化学势”）为 μ_i^α 和 μ_i^β，由相平衡知识，在平衡条件下，微量元素 i 在各平衡相中的化学位相等，即 $\mu_i^\alpha=\mu_i^\beta$。

$$\because \quad \mu_i^\alpha=\mu_i^{0\alpha}+RT\ln x_i^\alpha$$

$$\mu_i^\beta=\mu_i^{0\beta}+RT\ln x_i^\beta$$

$$\therefore \quad \mu_i^{0\beta}+RT\ln x_i^\alpha=\mu_i^{0\beta}+RT\ln x_i^\beta$$

于是得：

$$\frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta}=\exp\left(\frac{\mu_i^{0\beta}-\mu_i^{0\alpha}}{RT}\right)=K\ （常数） \tag{7-1}$$

式（7-1）就是能斯特分配定律的数学表达式，注意 K 是温度的函数，而且仅对稀溶液适用。

2．亨利定律

溶质 i（微量元素）在蒸汽相中的分压 p_i 与它在处于平衡的溶液中的浓度（摩尔分数）呈正比，它与拉乌尔定律意义相同，但后者适用于溶剂。同样可由相平衡条件导出：

$$\ln p_i=\ln x_i+\frac{\mu_i^{0液}-\mu_i^{0汽}}{RT} \tag{7-2}$$

式（7-2）右端的第二项为一常数，可表示为 $\ln K_i$，于是得：

$$\ln p_i=\ln x_i+\ln K_i$$

即：

$$p_i=K_i x_i \tag{7-3}$$

式（7-3）中 K 为亨利系数，它也是温度的函数，并仅适用于稀溶液。

3．瑞利分馏定律

该定律适合的分馏为一瞬时平衡分馏，即溶液中无穷小量的晶体形成后立刻沉淀下来，并立刻被另一层晶体所覆盖，以防止早先形成的晶体与演化熔体（残余熔体）重新平衡。描述这种行为的数学表达式为：

$$C_l=C_0F^{(D-1)} \tag{7-4}$$

式中，F 为残余熔体的分数，D 为总分配系数。

4．分配系数

微量元素 i 在固相中的浓度 C_s^i 和与之处于平衡的液相中的浓度 C_l^i 之比，定义为 i 在

此二共存相间的分配系数，其表达式为：$K_{di}=C_s^i/C_l^i$。实验资料表明，K_d 与 T、p 和矿物熔体成分有关，对一些变价元素，f_{O_2} 也有影响。此外，矿物和熔体结构也是影响 K_d 的重要因素。

但是，在定量模拟时，人们更为感兴趣的模型参数是总分配系数 D。通常把 D 定义为简单分配系数 K_{di} 的加权和，即：

$$D_i=\sum_{j=1}^{n} w_j K_{di}^j$$

式中，n 为岩石体系中含元素 i 的矿物数，w_j 为第 j 种矿物的质量分数，K_{di}^j 为第 j 种矿物元素 i 的简单分配系数。

5．实比、非实比与批式熔融

按岩石中矿物的实际比例进行熔融的过程叫做实比熔融；反之，不按矿物实际比例，而是依照矿物的热力学性质的不同按次序熔融，甚至某些矿物消失的熔融过程则称为非实比熔融；批式熔融是指熔体聚集到一定数量后才与残余固相分离的熔融过程，但在分离之前的熔融过程中，熔体与残余固相处于平衡状态。在进行定量模拟时，应按实际需要和可能选择不同的熔融模型。一般尽量不采用实比熔融，因为它太脱离实际。而应结合相平衡实验、有关体系的 T-p-x 相图的等温或等压截面来估算矿物的熔融次序和不同熔融阶段的矿物量比和固液相比，并结合详细的岩相学研究确定矿物的熔融比例，选用非实比批式熔融模型进行模拟计算。

6．关于微量元素的分类

在定量模拟时，人们常按元素亲液体的行为对微量元素进行分类，一般分为相容元素与不相容元素。所谓不相容元素是指含量较低，不形成独立矿物相、在熔融或结晶过程中倾向于在液相中富集的元素，其矿物/液体分配系数较小，接近于零。而相容元素则与之相反，在熔融或结晶过程中，可有相当比例进入某些固相中，因而其分配系数较大，有的甚至可大于 1。在文献中常见“大离子亲石元素”、“亲岩浆元素（M 元素）”、“超亲岩浆元素（H 元素）”的术语，它们实质上仍属于不相容元素，但不相容程度有所不同，如 H 元素就比 M 元素的不相容性强。当然，相容与不相容仅是一相对概念，会随体系的不同以及物理化学条件的不同而发生变化。

基于微量元素的这种不相容性，因而它们近似地服从于稀溶液的能斯特分配定律和亨利定律，这是利用微量元素进行定量模拟的适用性和有效性的理论前提。

二、部分熔融和分离结晶作用模型

有关部分熔融和分离结晶作用模型，笔者已在《稀土元素地球化学》（1989）一书中做了详细的描述，这里仅作简要介绍，对个别较新的内容进行较详细描述。

（一）部分熔融模型

1．平衡部分熔融

（1）批式熔融　用式（7-5）、（7-6）描述微量元素 i 在这种熔融过程中的行为：

$$C_l^i=C_0^i/\left[D_i(1-F)+F\right] \qquad (实比) \qquad (7\text{-}5)$$

$$C_l^i=C_0^i/\left[D_{0i}+F(1-D_i)\right] \qquad (非实比) \qquad (7\text{-}6)$$

式中，D_{0i} 和 D_i 为 i 在原始熔体中的和熔融程度为 F 时的总分配系数，当 $D_{0i}=D_i$ 时（实

比），则式（7-6）与（7-5）等价。式（7-6）的使用有二种限制条件：熔融时没有任何相被耗尽；允许 K_d 和熔融比例变化。利用式（7-5）时，如 F 值很小（极低程度部分熔融），C_l/C_0 可用 $1/D$ 近似；而当 $D\to 0$ 时（对 H 元素），C_l/C_0 可用 $1/F$ 近似，特别当 F 较大时更可做这种近似，以简化计算。

（2）分离熔融　是指熔体一旦形成就立刻与残余固相分离而不是聚集到一定数量之后才发生分离。可用式（7-7）、（7-8）来描述其熔融行为：

$$C_l^i = (1-F)^{(1/D_i-1)}/D_i \qquad \text{（实比）} \tag{7-7}$$

$$C_l^i = [1-F\cdot(D_i/D_{0i})]^{(1/D_i-1)}/D_{0i} \qquad \text{（非实比）} \tag{7-8}$$

也可直接利用式（7-5）和（7-6），但这时应当对每一熔融增量给出新的 D_{0i} 和 C_0^i 值，此新值即为前一熔融增量中的 D_i 和 C_s^i 值。

（3）连续熔融　对实比连续熔融可利用批式熔融方程（式 7-5），但必须用下式对每一增量熔融计算新的 C_0^i 值，并给出新的 D_i 值后才能实用：

$$C_0^i = [(1-F)\ C_s^i + (F-YF)\ C_l^i]\ /\ (1-YF) \tag{7-9}$$

式中，F 为每一熔融增量的熔化程度，Y 为熔体逸出的比例，C_s^i 和 C_l^i 分别为前一熔融增量时微量元素 i 在固相和液相中的浓度。对非实比熔融，由于矿物熔融比例的变化，因而应连续地改变残留固相中的矿物比例，然后进行计算。

（4）聚集熔融　是指在熔体分离前，在岩浆储库中熔体有聚集和混合作用的分离熔融，可用下式描述：

$$C_l^i = C_0^i\ [1-(1-F)^{1/D_i}]\ /F \qquad \text{（实比）} \tag{7-10}$$

$$C_l^i = C_0^i\ \{1-[1-F\ (D_i/D_{0i})]^{1/D_i}\}/F \qquad \text{（非实比）} \tag{7-11}$$

（5）带状熔融或带状精炼　是指源区岩石从下部被加热，一开始在底部发生熔融，然后逐渐向顶部加热熔融的过程。极端情况是整个熔融带从底部通过固体源区连续地上升并发生反应。可用下式描述其熔融行为：

$$C_l^i = C_0^i\ [(\frac{1}{D_i} - e^{-D_i\cdot N})\ (\frac{1}{D_i}+1)] \tag{7-12}$$

式中，N 为给定体积的熔体通过等价体积的固体数。如 N 相对较大，则 $e^{-D_i\cdot N}\to 0$，于是 $C_l^i/C_0^i \approx \frac{1}{D_i}$。

（6）部分熔融时的蒸馏过程　也属于分离熔融范畴。由于熔体要从固相中分离出来，因而熔体与固体仅达到表面平衡。本模型可用于描述在岩浆不同演化阶段从岩浆储库中喷出的岩浆中的微量元素的行为。

a．连续熔融表达式　熔体是在 K_d 逐步变化的条件下形成的，而且其质量平衡的微分方程可积。元素 i 在瞬时熔体和聚集熔体中的浓度分别为：

$$C_l^i = \frac{C_{0s}^i}{D_0^i}\ (1-P^iF)^{1/P^i-1} \tag{7-13}$$

$$\widetilde{C}_{l}^{i}=\frac{C_{0s}^{i}}{F}\left[1-\left(1-\frac{P^{i}F}{D_{0}^{i}}\right)^{\frac{1}{P^{i}}}\right] \tag{7-14}$$

式中，C_{0s}^{i}、D_{0}^{i} 为 i 在原始固相中的浓度和总分配系数，P^{i} 为进入熔体的矿物的总分配系数。

b. 不连续熔融表达式　i 在第 n 次瞬时熔体和相应的残余固相中的浓度分别为：

$$C_{l,n}^{i}=C_{0s}\prod_{j=1}^{n-1}D_{RS,j}^{i}/\left[\prod_{j=1}^{n}D_{RS,j}^{i}+F_{j}\left(1-D_{RS,j}^{i}\right)\right] \tag{7-15}$$

$$C_{RS,n}^{i}=C_{0s}^{i}\prod_{j=1}^{n}D_{RS,j}^{i}/\left[D_{RS,j}^{i}+F_{j}\left(1-D_{RS,j}^{i}\right)\right] \tag{7-16}$$

式中，下标 j 系指第 j 步熔融，如 F_j 表示在第 j 步时，从 $j-1$ 步得到的残余固体的部分熔融程度。从第 k 步到第 n 步时，i 在聚合熔体中的浓度为：

$$C_{l}^{i}\ (k\rightarrow n)=\sum_{j=k}^{n}a_{j}C_{l,j}^{i} \tag{7-17}$$

式中，a_j 为从第 j 步得到的熔体在聚合熔体中所占的质量比例。

(7) 不一致熔融　对一复相固体组合，存在三种不同的矿物相，即一致熔融相、与共存相不一致的熔融形成的一致熔融相（在原始组合中不存在）和不一致熔融相。对这三种情况，在熔融比例恒定时，其质量平衡方程分别为：

$$S=L\frac{P^{\alpha}\ (1-t^{l})}{1-P^{\alpha}\ (1-t^{l})} \tag{7-18}$$

$$q^{\alpha}=P^{\alpha}t^{l}/\left[1-P^{\alpha}\ (1-t^{l})\right] \tag{7-19}$$

$$q^{i}=P^{i}/\left[1-P^{i}\ (1-t^{l})\right] \tag{7-20}$$

当熔融比例不恒定时，有：

$$w^{\alpha}m^{s}=w_{0}^{\alpha}m_{0}-Lq^{\alpha}-S \tag{7-18'}$$

$$w^{i}m^{s}=w_{0}^{i}m_{0}-Lq^{i}+S\frac{t^{l}}{1-t^{l}} \tag{7-19'}$$

$$w^{i}\cdot m^{s}=w_{0}^{i}m_{0}-Lq^{i} \tag{7-20'}$$

式中，w^{α}（或 w^{i}）、w_{0}^{α}（w_{0}^{i}）为相 α（或微量元素 i）在残余固相和原始固相中所占的质量分数；m_0、m^s 为元素在原始固相和残余固相中的质量；q^{α} 或 q^{i} 为相 α（或 i）对熔体实际贡献百分数；S 为由相 α 不一致熔融形成的固体的总质量；t^{l}（或 t^{i}）为相 α（或 i）转变为液体的质量分数；P^{α}（或 P^{i}）为相 α（或 i）对液体贡献的分数。

(8) 分配系数和熔融比例的变化　总分配系数 D 的一般表达式为：

$$\begin{aligned}D&=w^{\alpha}(F)K_{d}^{\alpha}(F)+w^{\beta}(F)K_{d}^{\beta}(F)+\cdots+w^{\gamma}(F)K_{d}^{\gamma}(F)\\&=\sum w^{i}(F)K_{d}^{i}(F)=\sum w^{i}(F)K_{d0}^{i}q^{i}(F)\end{aligned} \tag{7-21}$$

式中，质量分数 w^{i} 和分配系数 K_{d}^{i} 均为熔融程度 F 的函数，且 w^{i} 也受熔融比例 q^{i} 变化的影响，而 q^{i} 也是 F 的函数，其限制条件是 $\sum P^{i}(F)=1$。

如仅考虑熔融比例呈线性变化的情况，这时唯一应知的是熔融开始和熔融程度为 F_A

时（即第一个相消失时）的 P_0^i 和 P_A^i。于是：

$$w_0^\alpha = F_A \frac{P_0^\alpha + P_A^\alpha}{2},$$

又：

$$P^i(F) = P_0^i + \frac{P_A^i - P_0^i}{F_A}F = P_0^i + b^iF$$

$$w^i(F) = \frac{w_0^i}{1-F} - \frac{F}{1-F}\ (P_0^i + \frac{b^i}{2}F)$$

把此 $w^i(F)$代入式(7-21)得：

$$D = \frac{1}{1-F}\ [D_0 - (P_0 - \sum w_0^i\alpha^i)\ F - (\sum P_0^i\alpha^i + 0.5\sum b^iK_{d0}^i)\ F^2 - (0.5\sum b^i\alpha^i)\ F^3] \quad (7\text{-}22)$$

（因已假定线性变化，故 $K_{d0}^iq^i(F) = K_{d0}^i + \alpha^iF$ 也代入式（7-21）中。）式（7-22）中，$D_0 = \sum w_0^iK_{d0}^i$，$P_0 = \sum P_0^iK_{d0}^i$。由式（7-22）求得的 D 值就考虑了它随熔融程度、熔融比例变化的情况。

2．不平衡部分熔融

一极端情况是假定熔体完全不与固相平衡，于是在液相中的浓度就是各矿物中浓度的直接结果，即 $C_l^i = \sum_\alpha C_{0\alpha}^iw_{l,\alpha}$（$w_{l,\alpha}$为相 α 进入液体中的质量分数，$C_{0\alpha}^i$为微量元素 i 在相 α 中的浓度）。此时：

$$\frac{1}{D_{\alpha/l}^i} = \sum C_{0\alpha}^iw_{l,\alpha}/C_{0\alpha}^i = w_{l,\alpha} + D_{\beta/\alpha}^iw_{l,\beta} + \cdots \quad (7\text{-}23)$$

式中，$D_{\beta/\alpha}^i$为 i 在 α 和 β 相间的平衡分配系数，$D_{\alpha/l}^i$为 i 在矿物 α 和熔体间的平衡分配系数。对矿物 β，γ 等也有类似的表达式。若

$$L^i = w_{l,\alpha} + D_{\beta/\alpha}^iw_{l,\beta} + D_{\gamma/\alpha}^iw_{\gamma,\alpha} + \cdots$$

则有：

$$D_{\alpha/l}^i = 1/L^i, \qquad D_{\beta/l}^i = D_{\beta/\alpha}^i/L^i。$$

应当注意的是，与平衡情况不同，液体的组成与“不平衡分配系数”，由过程中已熔融的所有矿物（包括已完全消失的）相所决定。

但是，目前不平衡体系的实验资料极缺，模型也不完善，难以具体定量模拟，有待完善和发展。

（二）结晶作用模型

1．平衡结晶作用

它是指熔体和从中晶出的固体连续地重新处于平衡的结晶过程。可用前述的批式部分熔融方程来描述这一结晶过程，但此时 F 为残余熔体分数，而（$1-F$）为结晶程度。

2．分离结晶作用

它是指当无穷小量的晶体形成时或聚集到一定数量后就从熔体中移出而不再与以后的熔体重新平衡的结晶作用过程。大多数天然体系相对地冷却较快，矿物和熔体间难以达到平衡，因而分离结晶作用对大多数结晶岩石或许是比较真实的。然而，实际过程大多是处于这二种极端过程之间的过渡情况。

(1) 简单分离结晶作用　即瑞利结晶作用，可用瑞利分馏方程来描述这一过程。注意微量元素 i 在结晶固相中的浓度为：

$$C_s^i = C_0^i \frac{1 - FD_i}{1 - F} \tag{7-24}$$

当 $D_i \to 0$ 时，$C_l^i / C_0^i \to \frac{1}{F}$；如 $D_i > 1$，则结晶过程将使熔体很快贫于这一微量元素。

(2) 多系列分离结晶作用　指在结晶过程中涉及到几个连续矿物组合的分离结晶作用。假定每一矿物组合的总分配系数为常数，在第 n 步分离结晶作用时元素 i 在熔体中的浓度为：

$$C_l^i = C_{0l}^i f_1^{D_1^i - D_2^i} f_2^{D_2^i - D_3^i} \cdots\cdots f_n^{D_n^i - 1} \tag{7-25}$$

式中，f_n 为第 n 步末时的结晶程度，D_n^i 为在第 n 步时的总分配系数。

(3) 有一流体相同时逸出的分离结晶作用　这是指在分离结晶过程中伴随固体晶出有一流体相逸出的结晶作用。元素在岩浆中的浓度也服从瑞利分馏定律，即：

$$C_m^i = C_0^i F^{(D_i - 1)}, \qquad 且：D_i = D_{s/l}^i + \sum_f D_{f/m}^i G_f \tag{7-26}$$

式中，$D_{s/l}$、$D_{f/m}$为固/液和流体/岩浆总分配系数，G_f 为流体相 f 在岩浆中的溶解度，假定为常数。

(4) 在一对流岩浆房中的分离结晶作用　在岩浆房中岩浆会发生对流，因岩浆为一粘性的非牛顿流体。岩浆对流会在岩浆房壁形成一粘性流体层，故元素在该层中的分配受扩散作用所控制。可用下式来描述元素的行为：

$$D^{1i} = D^i / \left[D^i + (1 - D^i) \exp(-R_s \delta / j_l^i) \right] \tag{7-27}$$

D^{1i}为有效分配系数，R_s 为晶体生长速率，j_l^i 为 i 在岩浆中的扩散系数，δ 为 i 浓度恒定的层的厚度。这一表达式对于表述微量元素的行为相当有效，但 D 的变化难以检测，且因生长速率过分依赖于温度和成分而无法用于定量模拟。

(5) 岩浆结晶时微量元素的通用方程　上述模型一般是以假定各种矿物在整个结晶过程中比例恒定及分配系数恒定为前提的。下面给出的通用方程把固、液体成分视为结晶液体所占分数的函数，不要求上述假定，且允许矿物比例及分配系数随结晶过程而变化。对于仅有二种矿物相晶出的情况为：

a. 比例恒定　$$C_l / C_0 = F^{(\alpha \cdot k_2 - 1)} \tag{7-28}$$

b. 比例降低　$$\ln (C_l / C_0) = -\ln F + 2\alpha k_2 (F - 1) \tag{7-29}$$

c. 比例增加　$$\ln (C_l / C_0) = -\ln F + 2\alpha k_2 \left[\frac{1}{1+F} - \ln \frac{1+F}{F} - \frac{1}{2} + \ln 2 \right] \tag{7-30}$$

式中，k_2 为比例常数，且 $k_2 = M_{2T} / M_0$，M_{2T}为完全结晶后晶体 2 的总质量；M_0 为原始

熔体的质量；α 为晶体 j 的液体分配系数 α_j 和与之共存的矿物 i 之间的分配系数 α_{ij}之比，即 $\alpha = \alpha_j / \alpha_{ij}$。

3．组分可变的开放体系的分离结晶

（1）基本方程的推导　原始的含组分 i、质量为 $M^{(l)}$的均匀液相（l）缓慢结晶形成一固相（s），且在固体表面达到热力学平衡。随结晶作用的进行，i 在该均匀液相中的浓度（质量分数）$w_i^{(l)}$ 为：

$$w_i^{(l)} = M_i^{(l)} / \sum M_i^{(l)} = M_i^{(l)} / M^{(l)}$$

i 在固相中的质量分数 $w_i^{(s)}$ 为：

$$w_i^{(s)} = M_i^{(s)} / \sum M_i^{(s)} = M_i^{(s)} / M^{(s)}$$

对于开放体系，有质量为 $dM_i^{(a)}$ 的物质从溶液中输出和流入，从而使固、液相的成分发生变化。由质量平衡出发，得：

$$dM_i^{(s)} + dM_i^{(l)} = dM_i^{(a)}$$

$$dM^{(s)} + dM^{(l)} = dM^{(a)}$$

如把表而分配系数 $D_i^{(s,l)}$ 和源函数 $q_i^{(a)}$ 定义为 $D_i^{(s,l)} = w_i^{(s)} / w_i^{(l)}$ 和 $q_i^{(a)} = dM_i^{(a)} / dM_i^{(l)}$，且 $q^{(s)} = \sum q_i^{(a)}$ 而对原始液体的分数 F 依然有 $F = M^{(l)} / M_0^{(l)}$，则当 $dM_1 \to 0$ 时，最终对每一液相组分 i 达到基本平衡：

$$dM_i^{(l)} / d\ln F + w_i^{(l)} \left[1 - D_i^{(s,l)} \left(1 - q^{(a)}\right)\right] = q_i^{(a)} \qquad (7\text{-}31)$$

由于 $D_i^{(s,l)}$ 和 $q_i^{(a)}$ 与浓度有依赖关系，故式（7-31）实质上代表了浓度 $w_i^{(l)}$ 的一耦合非线性微分方程系，必须对给定的输入函数 $D_i^{(s,l)}$ 和 $q_i^{(a)}$ 解此方程系。

（2）源函数的模拟　取决于过程的不同，$q_i^{(a)}$ 可正可负，且是变量 F 的连续或不连续函数。与封闭体系不同，$F \geqslant 1$ 也是可能的。如 $q_i^{(a)}$ 是连续变化的，则 $\ln w_i^{(s)}$ 也连续变化；在 $q_i^{(a)}$ 不连续处，$\ln w_i^{(s)}$ 也有一拐点。在相同 F 值下，$q_i^{(a)}$ 具一尖锋，$\ln w_i^{(s)}$ 是不连续的。另一方而，如果 $w_i^{(s)}(F)$ 的依赖关系和分配系数的解析形式已知，则可推断出源函数 $q_i^{(a)}$ 的近似解析形式。其主要问题是必须以地质事实为依据合理的指定 $w_0^{(s)}$ 和 F 值，而且这种指定应对所有组分同时有效。如流进（或流出）体系的浓度 $w_i^{(a)}(F)$和它们对F 的依赖关系已知，则可按下列方程得到感兴趣的源函数 $q_i^{(a)}$：

$$q_i^{(a)}(F) = w_i^{(a)}(F) \cdot q^{(a)}(F) \qquad (7\text{-}32)$$

其中，$w_i^{(a)}(F) = dM_i^{(a)} / dM^{(a)}$，$q^{(a)}(F) = dM^{(a)} / dM^{(l)} = \dfrac{v^{(a)}}{v^{(a)} - v^{(l)}}$，流速 $v^{(a)} = dM^{(a)} / dt$，结晶速度 $v^{(s)} = dM^{(s)} / dt$。

（3）分配系数模拟　假定在分离结晶作用情况下，一岩石的（$p-1$）个矿物相与一液体相处于热力学平衡状态，若忽略它们之间的化学反应，由吉布斯相律，一具有 k 个组分的体系应具有 $f = k - p + 2$ 个独立变量。可自由选择独立变量，如给定 T、p 或浓度

$w_i^{(s_j)}$、$w_j^{(l)}$ 等，因而有效表面分配系数 $D_i^{(s,l)}$ 也依赖于这些变量，即有 $D_i^{(s,l)}(p, w_1^{(l)}, \cdots, w_{k-p+1}^{(l)})$、$D_i^{(s,l)}(T, w_1^{(l)}, \cdots, w_{k-p+1}^{l})$ 等函数。但必须知道 $D_i^{(s,l)}$ 的数学依赖关系，才可能解方程（7-31)。这意味着，对等压结晶作用，必须知道 $D_i^{(s,l)}$ 的泰勒展开式的系数 D_{i0}、D_{ij}、D_{ijk}等：

$$D_i^{(s,l)} = D_{i0} - \sum_{j=1}^{k-p+1} D_{ij} w_j^{(l)} + \sum_{j=1}^{k-p+1} \sum_{k=1}^{p+1} D_{ijk} w_j^{(l)} w_k^{(l)} + \cdots \tag{7-33}$$

由式（7-33）可见，$D_i^{(s,l)}$ 实际上取决于主成分的浓度。矿物（s_j）的分配系数（$D_i^{(s,l)}$）也有类似依赖关系，且：

$$D_i^{(s,l)} = \sum_{s_j} D_i^{(s_j,l)} P^{(s_j,l)} \tag{7-34}$$

式中，$D_i^{(s_j,l)} = w_i^{(s)}/w_i^{(l)}$，　$P^{(s_j,l)} = \sum w_i^{(s_j)} / \sum_{s_j} \sum_i w_i^{(s_j)}$。

因为液体分数 F 本身仅由主成分浓度决定，故由方程（7-32）可知，源函数 $q_i^{(a)}$ 大致与微量元素浓度无关。由此可从式（7-31）中把主元素的方程系分离出来。显然，对于微量元素和稀有同位素，仅必须解一组主成分浓度为 $w_j^{(l)}(F)$的简单方程。根据主成分演化所做的简单的模型假定，这一事实服从作为主成分函数所研究的微量元素的行为。但 F 不是一独立变量，它也依赖于自由度 f，因此模拟结晶作用过程时必须考虑这一因素。根据常用的主成分恒定的假定，F 的变化仍可通过 T 或 p 的变化来实现。

（4）主成分可变的封闭体系　作为描述具最小输入数据的一封闭体系的最简单的模型假定是所有主成分分配系数是恒定的，即 $D_j^{(s,l)} = D_{j0} =$ 常数，且所有微量组分的分配系数是主成分浓度的线性函数，即 $D_i^{(s,l)} = D_{j0} + \sum_{j=1}^{k} D_{ij} \cdot w_j^{(l)}(F)$。对主成分而言，上述假定使方程 7-31 去耦合而得到岩石中元素浓度的精确解：

$$\ln \frac{w_j^{(s)}(F)}{w_{j0}^{(s)}} = (D_{j0} - 1)\ \ln F \tag{7-35}$$

由上式的主成分的解，方程（7-31）得到微量元素浓度：

$$\ln \frac{w_j^{(s)}(F)}{w_{i0}^{(s)}} = (D_{i0} - 1)\ \ln F - \sum_{j=1}^{k} \frac{w_{j0}^{(s)}}{(D_{j0}-1)} \frac{D_{ij}}{D_{j0}} \left[1 - F^{(D_{j0}-1)}\right] + \ln \left[\frac{1 + \sum_{j=1}^{k} ((w_{j0}/D_{i0})(D_{ij}/D_{j0}) \cdot F^{(D_{j0}-1)})}{1 + \sum_{j=1}^{k} ((w_{j0}/D_{i0})(D_{ij}/D_{j0}))} \right] \tag{7-36}$$

在严格的 F 值范围内，对式（7-36）进行泰勒展开后，就可大致得到：

$$\ln \frac{w_i^{(s)}(F)}{w_{i0}^{(s)}} = (D_{i0} - 1)\ \ln F + C\ (\text{常数})\ (\ln F)^2 \tag{7-37}$$

与主成分恒定时的情况完全不同，$\ln w_i^{(s)}(F)$不是 $\ln F$ 的线性函数。取决于输入数据 $w_{j0}^{(s)}$、D_{j0}和 D_{ij}的不同，随 F 的降低，浓度 $w_i^{(s)}(F)$ 可出现极大值或极小值。例如，Sr 在基性岩浆结晶过程中是不相容元素（$D_i < 1$），而在酸性岩浆结晶作用时则是相容元素

($D_i>1$)，且在中等范围内 $w_{Sr}^{(s)}$ 具一极大值，现举例做一简单说明。假定一岩浆仅由二个主成分组成，其一为 SiO_2，且 $w_{SiO_2}^{(s)}(F=1)=0.425$，$D_{SiO_2}^{(s,l)}=0.879$。在相同 $w_{SiO_2}^{(s)}$ 范围内，Sr 和 Rb 的分配系数是：

$$D_{Sr}^{(s,l)}=-4+10w_{SiO_2}^{(s)},\quad D_{Rb}^{(s,l)}=-0.6+1.5w_{SiO_2}^{(s)}$$

由此可知，最初的超基性岩浆的 SiO_2 含量为 42.5%，由它分离结晶形成的花岗质岩石与整个岩浆岩的质量比是 0.01，$D_{Sr}(0.425)=0.25$，$D_{Sr}(0.6)=2.00$，$D_{Rb}(0.425)=0.0375$，$D_{Rb}(0.60)=0.30$，由此可得到图 7-3 所示的依赖关系。由式(7-36)和上列关系，可以确定作为 F 函数的微量元素浓度。图 7-4 中给出了 Rb、Sr 浓度间的理论关系。

由主元素、微量元素和同位素的近似方程式(7-36)消去 $\ln F$，可知所有元素的浓度的对数和由下式定义的 $\delta^* w$ 值之间的关系大致均是抛物线关系。

$$\delta^* w=\frac{\left.\dfrac{N_w^{(s)}}{N_{*w}^{(s)}}\right|_{\text{样品}}-\left.\dfrac{N_w^{(s)}}{N_{*w}^{(s)}}\right|_{\text{标准}}}{\left.\dfrac{N_w^{(s)}}{N_{*w}^{(s)}}\right|_{\text{标准}}}$$

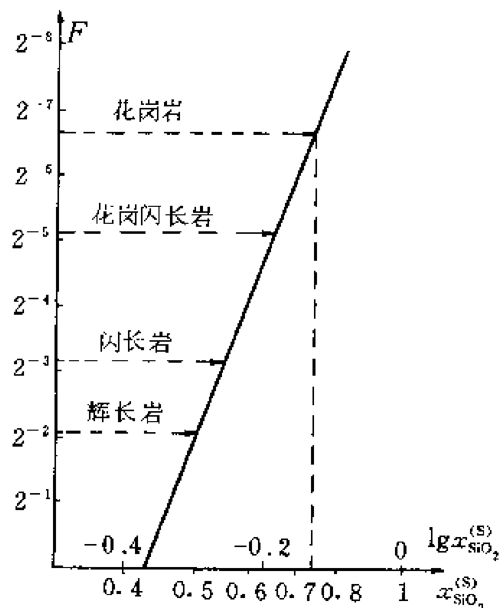


图 7-3 $w_{SiO_2}^{(s)}$ 与原始残余熔体分数 F 的依赖关系

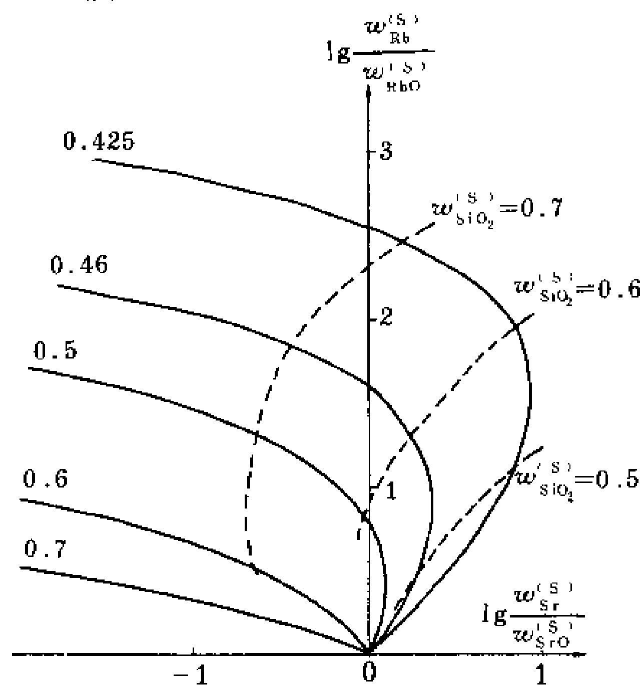


图 7-4 某些岩浆的 Rb、Sr 浓度的理论相关关系

$w_{SiO_2}^{(s)}(F=1)=0.425$、$0.46$、$0.5$、$0.6$、$0.7$，虚线为等 $w_{SiO_2}^{(s)}$ 浓度线

(5)主成分恒定的开放体系　此时,最简单的模型假定是:主成分的 $D_j^{(s,l)}=1(j=1,2,\cdots,k)$,微量元素的 $D_i^{(s,l)}=D_{i0}=$常数,开放的F值范围是 $q_i^{(a)}\neq0(F_1\geqslant F\geqslant F_2)$。在封闭体系的 F 值范围内,可得微量元素的浓度解:

$$\ln\frac{w_i^{(s)}(F)}{w_i^{(s)}(F=1)}=(D_{i0}-1)\ln F+\Delta_i \tag{7-38}$$

当 $1\geqslant F\geqslant F_1$ 时,$\Delta_i=0$;当 $F_2\geqslant F$ 时,$\Delta_i=\ln\dfrac{w_i^{(s)}(F_2)}{w_i^{(s)}(F_1)}-(D_{i0}-1)\ln F_2$。式中,$x_i^{(s)}(F_2)$是在开放体系($q_i^{(a)}\neq0$)的 F 值范围内($F_1>F>F_2$),由方程(7-31)解出的。开放体系和封闭体系的 $\ln F$-$\ln w_i^{(s)}$ 关系示于图 7-5 中。由式(7-38)知,对封闭体系 $\ln w_i^{(s)}$ 与 $\ln F$ 为线性关系,在不同 F 范围,有相同斜率但截距不同;而在开放体系中则可能为非线性关系。如发生突然事件(如外来岩浆的注入),则实际上常不能证实可形成连续过渡的状况,其原因是时间太短而不能使液体相均匀化,或在母体表面无法达到平衡。如假定主成分恒定,则对微量元素,可得到平行的相关直线。

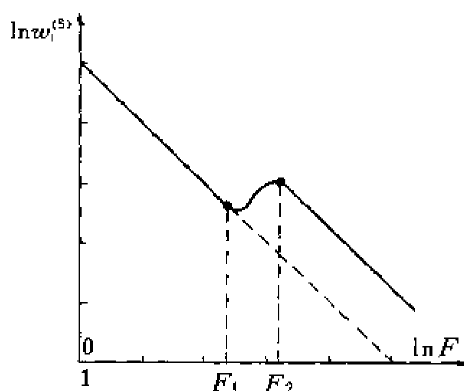


图 7-5　主成分恒定的开放体系中的浓度演化
(对于开放体系:$F_2<F<F_1$)

(三)同化和混合作用模型

1. 简单混合模型

它所描述的是来自两个不同原始熔体的完全混合作用,其混合方程为:

$$C_l^i=C_1^i\alpha+C_2^i(1-\alpha)\qquad(\alpha\text{ 为混染岩浆的比例}) \tag{7-39}$$

2. 分异前或分异后的混染作用

$$\text{分异前:}C_l^i=[C_{0,1}^i\alpha+C_2^i(1-\alpha)]f^{D_i-1} \tag{7-40}$$

$$\text{分异后:}C_l^i=C_{0,1}^i f^{D_i-1}\alpha+(1-\alpha)C_c^i \tag{7-41}$$

式中,C_c^i 为 i 在混染物中的浓度。

3. 同化分离结晶作用

可用下式计算 i 在由同化分离结晶作用过程中形成的岩浆中的浓度与母岩浆中的浓度比:

$$\frac{C_m}{C_0}=F^{-z}+\frac{r}{r-1}\frac{1}{z}\frac{C_a}{C_0}(1-F^{-z}) \tag{7-42}$$

式中,C_m、C_0 和 C_a 分别为 i 在模拟岩浆、原始岩浆和同化物中的浓度,$F=$

$\frac{M_0 - M_x + M_a}{M_0}$（$M_0$、$M_x$ 和 M_a 分别为原始岩浆、结晶固相和同化物质的质量），r 为同化速率与结晶速率之比，$z = \frac{r + D - 1}{r - 1}$。如用 $W = \frac{r}{r + D - 1}\frac{C_a}{C_0}$代入式（7-42），则：

$$\frac{C_m}{C_0} = W + (1 - W)F^{-z} \tag{7-43}$$

且：

$$F = \left(\frac{\frac{C_m}{C_0} - W}{1 - W}\right)^{-\frac{1}{z}} \tag{7-44}$$

4．有补充源的岩浆房中的分异结晶

此模型描述了在一有岩浆补给的岩浆房中发生的结晶作用。所补充的岩浆可以由地幔物质部分熔融形成，其数学表达式为：

$$C_l^i = (C_{01}^i f_1^{D_1^i}\ {}^{D_2^i}\cdots\cdots f_n^{D_n^i - 1})\alpha + C_{02}(1 - \alpha) f^{D_i - 1} \tag{7-45}$$

C_{01}^i、C_{02}^i为连续的初始岩浆中的浓度，$(1-\alpha)$ 为新补充的岩浆比例。

5．分离结晶时围岩的溶解

指在岩浆结晶时，有外部物质加入到岩浆中的混染作用。其模拟方程为：

$$C_l^i = \frac{C_c^i(1 - \alpha)}{1 - D_i\alpha}\left[\left(\frac{C_{01}^i(1 - D_i\alpha)}{C_c^i(1 - \alpha)} - 1\right) f^{D_i\alpha - 1} + 1\right] \tag{7-46}$$

6．分离结晶作用时有物质扩散到熔体中

这一过程主要受扩散系数所控制，但仍可用形式与瑞利分馏类似的方程来描述，即：$C_l^i = C_{01}^i f^{(D_i) - 1}$。其中 (D_i) 为表观分配系数，且 $(D_i) = D_i - J\alpha^i / KR_s$。右端的第二项描述的是混染速度和分异速度间的平衡。式中 K 为由岩浆房的几何特征和岩浆流变学特征所决定的常数，J 为物质扩散速率，R_s 为固体的生长速率。

7．在岩浆上升时的围岩蚀变

可用一与带状熔融类似的方程来描述岩浆上升时围岩对岩浆的混染作用，其方程为：

$$C_l^i = \frac{C_c^i}{D_i}\left[1 - \left(1 - \frac{C_c^i}{C_{01}^i} D_i\right)\exp\left(-\frac{\langle D_i \rangle x}{L}\right)\right] \tag{7-47}$$

式中，C_{01}^i、C_c^i 为 i 在原始岩浆和围岩中的浓度，L 为熔融带的长度，x 为被熔融带所覆盖的距离，$\langle D_i \rangle$为表观总分配系数。

8．通用的混合方程

两组分混合的通用方程为：

$$Ax + Bxy + Cy + D = 0 \tag{7-48}$$

式（7-48）为一双曲线方程，x、y 为选作坐标变量的二个微量元素的浓度或其比值，A、B、C、D 为有关系数。

三、过程鉴别及模型参数的估算

各种模型的建立、分配系数实验资料的积累使得定量模拟成为可能。为了有目的地进行模拟，减少计算工作量，必须在模拟之前进行过程鉴别，并获取必要的模型参数，确定选用进行定量模拟的模型。

归纳起来，目前用于过程鉴别的方法可分为两类，即反演法和拓扑法，二者均可同时获得某些模型参数的估算值。现简介于下。

（一）过程鉴别的反演法

反演法是先由分析数据导出模型参数，然后对数据拟合进行统计计算，即进行 X^2 检验，给出过程后验鉴别。所谓反演就是从已知的岩石标本成分数据去确定导致所观察到的岩浆套形成和演化的原始条件及物理机制问题。现从三个方面进行讨论。

1．分离结晶过程的反演

J．F．Minster 等（1977）对分离结晶过程的反演问题进行了详细的讨论，其基本内容笔者已在《稀土元素地球化学》（1989）一书中做了介绍，限于篇幅，这儿不再详述。其主要论点是：提出了微量元素径迹（TEP）的概念，并将其作为直接法的解的代表；反演就是通过解方程组来估算模型参数，以对所观察到的 TEP 提供最佳拟合，对平衡分离结晶作用给出详细的理论研究。所估算的参数是：元素在母岩浆中的原始浓度、总分配系数、与所研究的岩套的每一样品相应的结晶程度。他使用较归一化的最大相似性法，通过稳定的迭代解线性方程组，利用信息论以得到在解反演问题过程中的信息分布和通量；归纳了数据重要性的概念，并证实了数据重要性在最佳拟合研究中的使用价值；运用所提出的方法成功地进行了实际模拟，得到了与观察极为吻合的模拟结果。

2．批示部分熔融反演

据 J．F．Minster 和 C．I．Allegre（1978），对于已测量 n 种微量元素[❶]（$i=1，2，\cdots，n$）的熔岩套（$\lambda=1，2，\cdots，\rho$），假定已通过过程鉴别为批式部分熔融，由其微量元素数据可得到一浓度矢量 $\boldsymbol{R}$：

$$\boldsymbol{R}=\begin{bmatrix}C_1\\C_2\\\vdots\\C_n\end{bmatrix}$$

对批式部分熔融过程，可用一把已知的原始物质的 $\boldsymbol{R}_0$ 转变成熔岩的 $\boldsymbol{R}$ 的算符来描述，即：

$$\boldsymbol{R}=\mathrm{PM}（\boldsymbol{R}_0）$$

算符 PM 可由未知参数（如熔融程度）来参数化。现在的问题是须给定一熔岩 λ 的矢量 $\boldsymbol{R}_\lambda$，以确定源矢量 $\boldsymbol{R}_0$ 和过程参数。

（1）参数　应考虑三套参数，首先涉及的是式（7-5）或（7-6）中的显参数，即与每一熔岩有关的熔融程度 F 和分配系数 D、D_0 或 p。当显参数总分配系数精确知道时，就应考虑第二套参数：熔融程度和残余固相的矿物组成（$D=\sum D^i_\alpha w_\alpha$，且 $\sum w_\alpha=1$）。

❶ 这里的 i 指第 i 种微量元素，故用斜体；本书其它章节泛指的微量元素用正体 i。

众所周知，熔融相的比例 w_α（和 D_α^i）取决于 p、T、p_{H_2O}和 w_α^0，这就是第三套参数，目前尚缺少确定其间依赖关系的实验资料。

如果假定，在熔融过程中 D_α^i 是相对恒定的，于是可用式（7-6）来描述其熔融行为（非实比）。式（7-6）中，p^i 不一定恒定。然后考虑下列参数：F_λ（$\lambda=1, 2, \cdots, \rho$）、$D_0^i$（$i=1, 2, \cdots, n$）和 p^i（$i=1, 2, \cdots, n$）。使用已发表的 D_α^i 值可估算矿物比例 w_α^0 和 p_α，它反过来可与 F_λ 对比。

（2）设置方程系　数据组 $\boldsymbol{R}_\lambda$（$\lambda=1, 2, \cdots, \rho$）可用 n 个数据矢量 $\boldsymbol{d}$ 整理成一单一的矢量 $\boldsymbol{\rho}$，即：

$$\boldsymbol{d} = (C_1^1 \cdots C_\rho^1, \ \cdots, \ C_1^n \cdots C_\rho^n)$$

类似地，$(2n+\rho)$ 个过程参数和 n 个源矢量 $\boldsymbol{R}_0$ 的坐标可整理成一简单的模型矢量 m：

$$\boldsymbol{m} = (C_0^1 \cdots C_0^n, \ D_0^1 \cdots D_0^n, \ P^1 \cdots P^n, \ F_1 \cdots F_\rho)$$

$\boldsymbol{d}$ 的坐标与 $\boldsymbol{m}$（模型参数）的坐标可通过方程式（7-6）（见前）联系起来，即：

$$C_\lambda^i = C_0^i / D_0^i + F_\lambda (1-p^i)$$

该式可以写成 $\boldsymbol{d}=\mathrm{G}(\boldsymbol{m})$，批式部分熔融的反演问题就是计算 $\boldsymbol{m}=\mathrm{G}^{-1}(\boldsymbol{d})$。

（3）G 的性质　算符 G 代表 3 种主要情况，它是非线性的。例如，积 $F_\lambda(1-p^i)$ 出现于式（7-6）的右边，而进入熔体的矿物比例取决于熔融程度 F_λ，于是 p^i 也取决于 F_λ。象分离结晶一样，首先假定分配系数 p^i 恒定。对这一假定可以进行检验，而其与所研究的模型参数无关。若 $n\rho > 3n+\rho$，则存在比未知数多的数据，该问题代表（$n+2$）个未知数待定。当式（7-6）写成下列形式时，就可以看出这一点：

$$\frac{1}{C_\lambda^i} = \frac{D_0^i}{C_0^i} + F_\lambda \frac{1-p^i}{C_0^i} = x_i + F_\lambda y_i \tag{7-49}$$

式中，$x_i = D_0^i / C_0^i$，$y_i = (1-p^i) / C_0^i$。

注意，为了估算整个模型矢量 $\boldsymbol{m}$，对 C_0^i、D_0^i 和 p^i 存在着一附加的 n 重欠定性，这就意味着，对第 i 种元素需要有关参数 C_0^i、D_0^i 或 p^i 之一的限定值。

（4）体系的解　为了讨论这种欠定性，我们考虑两种可能性。

a. 首先是寻找可由数据计算的模型参数的组合，虽然各个参数不一定能得到。在批式部分熔融的情况下，它们可以由（$1/C^1, \cdots 1/C^i, \cdots, 1/C^n$）$n$ 维空间的特征性的最佳拟合线或它在 C^H/C^i - C^H 图中的等价投影和熔岩在 TEP 上的相对位置得到。例如，由图 7-6 的综合模型参数得到：

$$A^i = \frac{D_0^i - D_0^H \dfrac{1-p^i}{1-p^H}}{C_0^i} \text{（斜率）}, \qquad B_i = \frac{C_0^H}{C_0^i} \frac{1-p^i}{1-p^H} \text{（截距）}$$

且熔融程度的相对值为：$C_0^H / F_\lambda = C_\lambda^H$。在 $D_0^i \gg D_0^H$ 的情况下，上述参数可简化为：$A^i = D_0^i / C_0^i$，$B_i = \dfrac{C_0^H}{C_0^i}(1-p^i)$。当 i 也为 H 元素时（$D^i \approx 0$），则退化为 $B^i = C_0^H / C_0^i$。

通过同时使用在确定（$1/C^1$，…，$1/C^n$）空间中的最佳拟合线和把此拟合线投影于各 $1/C^H$-$1/C^i$ 平面中的所有数据可得到这些参数。这种计算可同时精确地估算数据误差向计算的参数之协方差矩阵的传递。

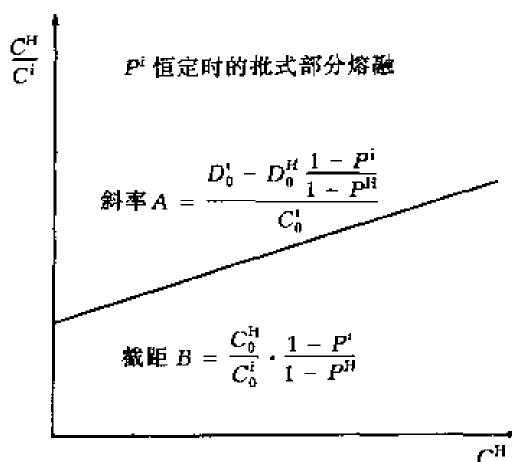


图 7-6　p^i 恒定下，部分熔融时 $C^H/C^i - C^H$ 图中的 TEP

b．第二是使用 Minster 等（1977）所描述的归一化最大相似法，这儿仅做一简单回顾。首先，假定数据误差是正态分布且是独立的，并可使用最小二乘法同时处理所有的数据及其误差，这可解决算符 G 的第二个特征。此外，所有的内部限制和它们的权重因子（即模型参数的优选值）均可引入最小二乘法处理中，于是除去了欠定性。由于 G 的非线性特征，使总和最小便可得到一非线性方程系，在一较优的原始模型附近，可把该方程系线性化。此线性方程的解给出最小二乘法意义上的最佳摄动，于是摄动模型与数据和的内部限制极为一致。然后进行迭代计算，直至该摄动值达到收敛。

一个好的原始模型应与模型参数的优选值一致。在分离结晶情况下，原始模型似乎是判定性的，在构筑它时应特别仔细。而在部分熔融时，如果把这些参数限制为正，且 $p^i<1$，就可发现，使之最小的函数是各模型参数的凸函数，因而可达到最小值。可以认为，只要满足上面的限制，原始模型的选择就不是判定性的。但此法仅当至少对每个元素的 D_0、p_0 或 C_0 之一得到时才适用，这使得它难以普遍应用。但如使用 REE 则可以使欠定性消除的简单限制条件得到满足。

有关的数学问题可简述如下。

如假定我们有一套方差为 W_k^2 的优选参数 $p_k^{(0)}$ 而不是一组优选的模型矢量，但它只能与模型参数 $p_k^0 = p_k$（$\boldsymbol{m}$）联系起来。通过最小二乘法，希望下式最小：

$$E^2 = \cos\theta \sum_{k=1}^{k} \left(\frac{\boldsymbol{d}_k(\boldsymbol{m}) - \boldsymbol{d}_k^{(0)}}{\partial \sigma_k{}^2} \right)^2 + \sin\theta \sum_{k=1}^{p} \left(\frac{p_k(\boldsymbol{m}) - p_k^{(0)}}{\partial w_k{}^2} \right)^2 \tag{7-50}$$

式中，θ 为在数据和优选参数之间进行加权的参数。

使式（7-50）最小便可得到一组方程，该方程在原始模型 $\boldsymbol{m}^*$ 附近是线性的，并可定义下列矢量和矩阵：

$$\delta d_k^{(0)} = \boldsymbol{d}_k^{(0)} - \boldsymbol{d}_k(\boldsymbol{m}^*) \qquad (k=1, \cdots, p);$$

$$\delta p_k^{(0)} = p_k^{(0)} - p_k(\boldsymbol{m}^*) \qquad (k=1, \cdots, p);$$

$$\delta w_j^{(0)} = \boldsymbol{m}_j - \boldsymbol{m}_j^* \qquad (j=1, \cdots, M);$$

$$A_{kj} = \frac{\delta \boldsymbol{d}_k}{\delta \boldsymbol{m}_j}(\boldsymbol{m}=\boldsymbol{m}^*) \qquad (k=1, \cdots, K;\ j=1, \cdots, M);$$

$$B_{kj}=\frac{\delta p_k}{\delta w_j}\ (\boldsymbol{m}=\boldsymbol{m}_j)\qquad (k=1,\ \cdots,\ K;\ j=1,\ \cdots,\ M);$$

$$\Sigma_{k,l}=\sigma_k^2\delta_{kl}\qquad (k,\ l=1,\ \cdots,\ K);$$

$$W_{k,l}=W_k^2\delta_{kl}\qquad (k,\ l=1,\ \cdots,\ p)。$$

其中，$\boldsymbol{d}_k^{(0)}$ 为数据矢量，σ_k^2 为协方差，$\boldsymbol{d}_k=\boldsymbol{d}_k$（$\boldsymbol{m}$）为数据矢量和模型矢量间的函数，$\boldsymbol{K}$ 为数据数目，$\boldsymbol{m}^*$ 为原始模型，M 为模型维数。于是此线性方程组可写成：

$$\begin{bmatrix}A\\B\end{bmatrix}\delta\boldsymbol{m}=\begin{bmatrix}\dfrac{\delta\boldsymbol{d}^{(0)}}{\delta p^{(0)}}\end{bmatrix}$$

而 $\delta\boldsymbol{m}$ 的最小二乘法估算值为：

$$\delta\boldsymbol{m}=(\cos\theta\cdot A^{\mathrm{T}}\cdot\Sigma^{-1}A+\sin\theta\cdot B^{\mathrm{T}}\cdot W^{-1}\cdot B)^{-1}\cdot(\cos\theta\cdot A^{\mathrm{T}}\cdot\Sigma^{-1}\delta\boldsymbol{d}^{(0)}+\sin\theta\cdot B^{\mathrm{T}}\cdot W^{-1}\delta p^{(0)})\qquad(7\text{-}51)$$

3．同化分离结晶作用（AFC）反演

这一问题可用前述的式（7-42）来描述，且可推出计算 F 的表达式（式 7-44）。

因为，对任何样品 F 均是恒定的，故一个样品中所有元素的最佳拟合解将趋于得到一共同的 F 值。对于同位素比，则可表达为：

$$C_{\mathrm{m}}/C_0=W/\ [1-\Phi\ (1-W)]\qquad(7\text{-}52)$$

式中，Φ 表示同位素比，且 $\Phi=\dfrac{RI_{\mathrm{a}}-RI_{\mathrm{m}}}{RI_{\mathrm{a}}-RI_0}$（$RI_{\mathrm{a}}$、$RI_{\mathrm{m}}$ 和 RI_0 分别为同化物、被模拟的岩浆和原始物质中的同位素比）。

对任一样品，可由一 n 维非线性方程组来描述（n 为元素或同位素比的数目），F 可由每个样品的主元素组成限定，未知数 r、D、C_0 或 RI_0 可用函数 Z、W 或 Φ 表示。为了用多个样品描述 AFC，其方程数增加到 $N\times M$（M 为样品数）。整个岩套的未知数的数目为 $2m+2N-nI$（nI 为同位素比数目）。进行这种计算可得多种可能的解。但因为其中一些是地质上不合理的，故对未知数可设定为有限值。实际上需要保证未知数的数目总是等于或少于方程数，一般要求$N>2M/(M-2)$。显然，如果使用较多的微量元素或同位素比，对任意数目的样品均可较好地限制所得到的解。每增加一个元素，就要多解 $2M$ 个方程。

非线性方程线性化后，就可把它们表示为一组可用最小二乘法解的联立方程组。由主元素计算来限定各输入参数（F、D）的起始值，并通过迭代计算得到最佳拟合面所要求的值。可用牛顿-拉普生和高斯-牛顿法进行迭代，这取决于独立变量数是等于还是大于被确定的参数。

反演法可在下列三种情况下使用：从演化初期到演化较完全的岩石，研究演进同化和分异作用；估算同化物性质；研究 AFC 过程前的母岩浆成分。这仅是初步的，因为在 AFC 方程中变量太多而无法解，除非母岩浆或地壳混染物的成分已知。在前二种情况下，初步演化的样品可视为较完全演化样品的母体，而最后一种情况是假定同化混染物的成分已知，而母岩浆未知，需模拟计算。在研究中可把参数分为两组，一组为 F 和 r，它们在

实际情况下对所有元素都是相同的；第二组为 D、C_0 和 C_a，它们在有关岩套的所有样品中，对一具体元素也是相同的。首先是利用主元素全岩和矿物数据来确定反演时 F 和 D 的有限值，其步骤如下。

(1) 由矿物组成用最小二乘法计算分离结晶作用所要求的矿物比例。

(2) 由矿物组成和比例计算初始岩浆的主元素成分。

(3) 由计算的初始岩浆出发，根据同化混染物的贡献量计算每个样品的 F 值，使用了 RAC 项（它是加入的混染物的量与移除的晶体量之比）。

(4) 估算 D 值的大致范围，要事先给定计算的结晶相的比例和它们的分配系数。量 RAC 与方程 7-42 中的 r 是不同的，r 为同化速率与分离结晶的速率之比。显然，如果把 r 处理为常数，则 r 和 RAC 在数学上就变为等价的了。可以由它们来比较由主元素、微量元素和同位素估算的同化作用程度。由于计算中使用的矿物组成的范围不同，故对每一样品得到的 RAC 范围也不同，估算的 RAC 值随 SiO_2 含量的增加而增加。这与由 SiO_2-$^{87}Sr/^{86}Sr$ 图的正向排列所推导的 AFC 过程是一致的。

总之，主元素计算提供了混染物之量的初始估算值和 F、D 值的范围，并利用这些结果开始进行迭代，然后用迭代法计算母岩浆的同位素和微量元素浓度（步骤 (5) ～ (11)）。

(5) 在大多数情况下，要用 10 个元素和 2 个同位素比。虽然提供了 C_0 和 RI_0 的估算值，但随着下面步骤的进行（(6)～(11)），它们会不断变化。

(6) 计算 r、调整 F 和 C_0。

(7) 利用估算的 F、D、C_0 和 r 值，计算各岩石的组成，并把计算值与测量值进行对比，还应计算相对残差平方和（Σ(残差)^2）。

(8) 反复步骤 (6) 和 (7)，迭代直到 Σ（残差）$^2_{n-1} \approx \Sigma$（残差）^2_n。

(9) 调整 RI_0，反复步骤 (6)～(8)，以重新计算 Σ（残差）^{2}。

(10) 反复步骤 (6)～(9)，直到发现各参数或 Σ（残差）^{2} 没有明显改变为止。调整 D 值，再次迭代。

(11) 最后得到 F、r 和调整了的 D 值、C_0 和 RI_0、Σ（残差）^{2}。

对反演法的恒定性检验表明，如体系被摄动达 20%，它仍得到相同的解。不过，反演法对输入数据的选择仍是高度有效的和灵敏的。

(二) 拓扑法在过程鉴别中的应用

拓扑法用于鉴别过程的可能性是基本对不同模型（即不同岩浆过程），微量元素数据点总是限制于一定坐标空间的某一给定区域内，坐标变量的选择原则是使每一模型相应的区域与其他模型不同。常用的元素为 H 元素和 M 元素，常用的协变图有元素-元素图、元素-比值图和比值-比值图。使用这些图不仅可鉴别过程，而且可同时得到有关参数的估算值。

在《稀土元素地球化学》一书中，笔者已据文献资料对有关协变图的几何形式进行了归纳，现列表于后，并就对各种模型如何利用拓扑法进行过程鉴别和参数估算进行了较详细的描述，读者可自行参阅，此处不再详述。

表 7-2 中列出的各协变图的几何形状是各模型数学表达式的直接结果，但常常可通过对数转换以使非线性关系线性化，并根据其斜率和截距求得有关的模型参数的估算值。

表 7-2　有关模型数据图的几何形状

模　　型	比值-比值图	元素-元素图
瑞利结晶作用	指数曲线	指数曲线
平衡结晶作用	双曲线	双曲线
批式部分熔融	双曲线	双曲线
分离熔融（实比）	指数曲线	指数曲线
聚集熔融	很象双曲线	—
混合作用	双曲线	直线

值得指出的是，对于混合作用还可进一步鉴别是岩浆混合还是源区混合。其鉴别的可能性是基于下列事实：部分熔融和岩浆分异作用不会影响不相容元素的比值，因而不会使相容与不相容元素的比值发生偏移。例如，若不相容元素的比值-比值图中显示出有混合作用，而相容-不相容元素比值图不显示这一作用，则必为源区混合而不是岩浆混合；而不相容的元素-元素图，对岩浆混合会产生直线混合曲线，而对源区混合则不为直线。于是可对两种混合作用加以鉴别。但如果把这两种元素相对于第三种不相容元素进行标准化作图，这两种混合曲线均为直线。

另外，从上述的双曲线方程的一般形式 $A\cdot x+B\cdot x\cdot y+C\cdot y+D=0$ 可知，当 $B=0$ 时，则双曲线退化为直线，在 x 轴和 y 轴上的截距分别为 $-\frac{D}{A}$ 和 $-\frac{D}{C}$，而斜率为 $-\frac{A}{C}$。为使比值-比值图上指数关系和双曲线关系间的差别尽可能大，应选择使 $B\approx 0$ 或 $\frac{D}{C}$ 和 $\frac{D}{A}$ 尽可能大的元素对。为了把混合作用与其他模型分开，可绘制 x/y-v/y 图，如系混合作用，则该图为线性关系，而其他模型一般不是线性的。

下面对用 Pearce 的元素-比值图进行岩石成因假设试验（重点为轴系数的推导）作一介绍。目前，在岩石学研究中已使用 Pearce 的元素-比值图（PER）来确定一岩套的各组元是否为同成因的，鉴别在分异过程中所涉及的各矿物相，以及估算这些矿物所涉及的程度，这些都是极为重要的信息。

1．PER 图的分类

(1) 保存组分图　所谓保存组分是指其浓度可变，但其强度变量如摩尔数、质量等仍恒定的组分。它不参加任何物质转移过程，在体系中绝对量不变，如 K。在图中它应投影在一个点上，但由于取样和分析误差，将分布在一小的范围内（按 2σ 计）。在进行其他的 PER 分析之前，应构筑这种保存组分图以检验一组岩石是否为同成因的。可用保存组分作为坐标轴的分母，而把元素的浓度数据转换成 PER 比值。

(2) 组合试验图　它用于估价与引起同成因岩套中发生化学变异有关的一特定假设。其分子是这样选择的：使感兴趣的各相在图中引起岩石组分的位移显示出为具设定斜率（习惯为 1）的平行线。如已知各数据点是同成因的，则显示出很高的相关关系，投影点落在具有设定斜率和非零截距的直线上，于是接受假设，否则应抛弃假设。

(3) 相判别图　用于确定一具体的矿物相是否或在多大程度上参加造成化学变异的过程。分子是这样选择的：使每个相在 PER 空间中产生唯一的演化线。为了使其具最大灵敏度，应使该图中各矿物的演化线相互垂直并与轴平行。由数据点所确定的各演化线的斜率可用于计算所涉及的各相的相对重量摩尔比，而分母仍为保留组分，但必须先证明岩石是同成因的，且分异作用中所涉及的各相已用组合试验图进行过鉴定。

图 7-7、7-8、7-9 绘出了这三类 PER 图的实例。

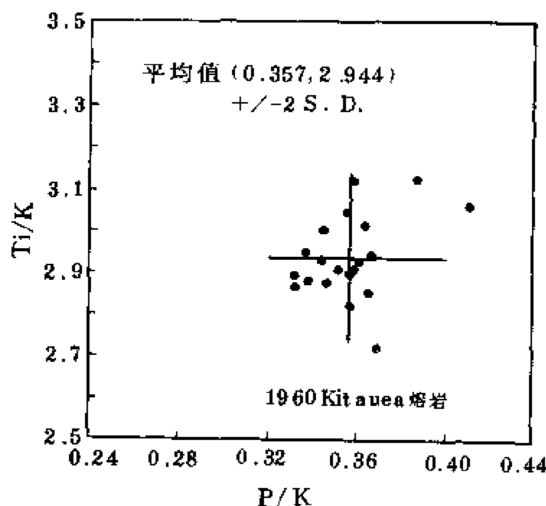


图 7-7　P/K-Ti/K 保存组分图
（1960 年夏威夷 Kilauea 熔岩）

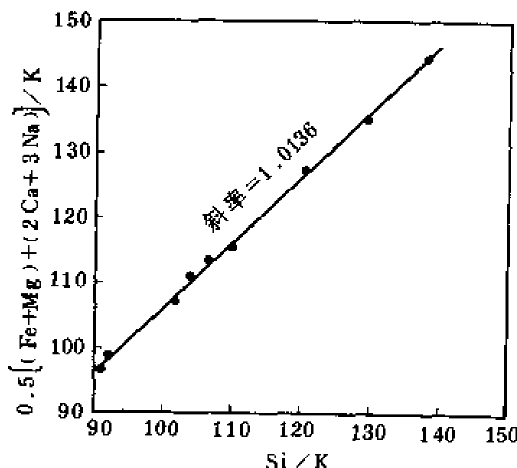


图 7-8　Ol±Pl 组合试验图
（俄勒冈 Diamond 火山口玄武岩）

下面将要介绍的轴系数的分子的确定方法，除了快速和便于应用外，还有下列优点：①可同时确定二维以上的轴系数；②适用于天然（固溶体）矿物组成；③为试验同一假设可建立几种具不同轴系数的图；④可以确定具简单轴系数的图和轴系数对各种假设均是灵敏的 PER 图。

2. PER 图的矩阵方程

用下列一般性方程可确定 PER 图的轴系数：

$$\widetilde{C}\cdot\widetilde{A}=\widetilde{P} \qquad (7\text{-}53)$$

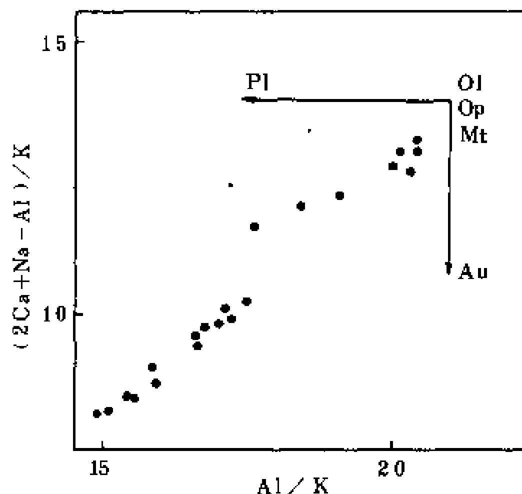


图 7-9　Pl-Cp 相判别图
（夏威夷 1955 年 Kilauea 火山东部裂谷熔岩）

如 d 是维数（需确定系数的轴数），C 和 φ 是所研究的体系中的组分（C_k）和相（φ_i）数，则 $\widetilde{C}$ 就是一由代表体系中各个相的元素的化学计量数的行矢量组成的（$\varphi\times c$）相组成矩阵，即：

$$\widetilde{C}=\begin{array}{c}\\ \varphi_1\\ \varphi_2\\ \vdots\\ \varphi_\varphi\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cccc}C_1 & C_2 & \cdots & C_c\end{array}\\ \begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1c}\\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2c}\\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots\\ C_{\varphi1} & C_{\varphi2} & \cdots & C_{\varphi c}\end{bmatrix}\end{array}$$

$\widetilde{A}$ 是一由代表 PER 图轴系数的列矢量（$\boldsymbol{A}_{D_j}$）组成的轴系数矩阵：

$$\widetilde{A}=\begin{array}{c}\\ C_1\\ C_2\\ \vdots\\ C_c\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cccc}D_1 & D_2 & \cdots & D_d\end{array}\\ \begin{bmatrix}a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1d}\\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2d}\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ a_{c1} & a_{c2} & \cdots & a_{cd}\end{bmatrix}\end{array}$$

$\widetilde{P}$ 是一由代表由于每个相的加入或迁移在 PER 图产生的位移的行矢量（$\boldsymbol{P}_{\Phi_i}$）组成的相位移矩阵。一般 $\widetilde{A}$ 或 $\widetilde{P}$ 都不是已知的，且方程数等于 $\varphi\cdot d$，未知数等于（$c+\varphi$）d，因而该矩阵方程是一欠定 $c.d$ 个未知数的方程。$\widetilde{C}$ 一般是已知的。由矿物的化学计量系数或直接由化学分析可以假设加入或从体系中移除的各相的组成，并置于 $\widetilde{C}$ 中。当 $\widetilde{C}$ 已知，且 $\widetilde{A}$ 或 $\widetilde{P}$ 的各项可以指定时，就可以计算未知矩阵 $\widetilde{P}$ 或 $\widetilde{A}$ 的值。当 $\widetilde{A}$ 的各项已确定时，通过简单的矩阵乘法就可确定 $\widetilde{P}$。反之，以一特定假设的图解公式为基础确定 $\widetilde{P}$ 之后，通过解一组联立方程也可得到 $\widetilde{A}$。

3．PER 图上的相位移

如每一 PER 图的轴系数已被确定，则用式（7-53）通过简单的矩阵乘法可确定每一相的相位移矢量 $\boldsymbol{P}_{\varphi_i}$。如已知：

$$\widetilde{C}=\begin{array}{c}\\ \text{Ol}\\ \text{Op}\\ \text{Cp}\\ \text{An}\\ \text{Ab}\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{ccccc}\text{Ca} & \text{Na} & \text{Fm} & \text{Al} & \text{Si}\end{array}\\ \begin{bmatrix}0 & 0 & 2 & 0 & 1\\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1\\ 1 & 0 & 1 & 0 & 2\\ 1 & 0 & 0 & 2 & 2\\ 0 & 1 & 0 & 1 & 3\end{bmatrix}\end{array}\quad 和 \quad \widetilde{A}=\begin{array}{c}\\ \text{Ca}\\ \text{Na}\\ \text{Fm}\\ \text{Al}\\ \text{Si}\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cc}x & y\end{array}\\ \begin{bmatrix}0 & 0\\ 0 & 0\\ 0 & 1/2\\ 0 & 0\\ 1 & 0\end{bmatrix}\end{array}$$

则：

$$\widetilde{P}=\widetilde{C}\cdot\widetilde{A}=\begin{array}{c}\\ \text{Ol}\\ \text{Op}\\ \text{Cp}\\ \text{An}\\ \text{Ab}\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cc}x & y\end{array}\\ \begin{pmatrix}P_{1x} & P_{1y}\\ P_{2x} & P_{2y}\\ P_{3x} & P_{3y}\\ P_{4x} & P_{4y}\\ P_{5x} & P_{5y}\end{pmatrix}\end{array}=\begin{array}{c}\\ \text{Ol}\\ \text{Op}\\ \text{Cp}\\ \text{An}\\ \text{Ab}\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cc}x & y\end{array}\\ \begin{pmatrix}1 & 1\\ 1 & 1/2\\ 2 & 1/2\\ 2 & 0\\ 3 & 0\end{pmatrix}\end{array}$$

$\widetilde{P}$ 中每一相的相位移矢量的斜率和模给于表 7-3 中（矢量的模$=\sqrt{x_i^2+y_i^2}$）。

表 7-3 组合试验图中 Ol、Op、Cp 和 Pl 的相位移矢量、斜率和模

相	x	y	斜率	模
Ol	1	1	1.00	$\sqrt{2}$
Op	1	1/2	0.50	$\sqrt{514}$
Lp	2	1/2	0.25	$\sqrt{1714}$
An	2	0	0.00	2
Ab	3	0	0.00	3

4．PER 图的轴系数

下面通过实例进行说明。

(1) PER 组合试验图的轴系数　假定我们估算一组含 Ol（橄榄石）和 Pl（斜长石）斑晶的同成因玄武岩以确定所观察到的全岩（或玻璃）的化学成分变化是否与 Ol 或 Pl 或二者同时分选有关。

PER 图一般要有二维轴系数 $\boldsymbol{A}_x$ 和 $\boldsymbol{A}_y$，为了确定 $\boldsymbol{A}_x$ 和 $\boldsymbol{A}_y$，需要确定 $\widetilde{P}$。可先确定 $\widetilde{P}$ 中相位移矢量的斜率。如果也可指定模，则通过解联立方程组计算其轴系数。为了确定 $\widetilde{P}$ 中相位移矢量的模，首先如下重新排列和分配 $\widetilde{C}$ 中的组成：至少在一种分配中，组分数必须大于或等于所考虑的相数；在每种分配中的行矢量至少有一非零值。

通过从 $\widetilde{C}$ 中排除几种组分就可以解决方程的欠定性问题。在上述的例子中，可以排除 2 个组分（O 和 Al)，于是：

$$\widetilde{C}=\begin{array}{c} \\ \text{Ol} \\ \text{An} \\ \text{Ab}\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cccc}\text{Ca} & \text{Na} & \text{Fm} & \text{Si}\end{array}\\ \left(\begin{array}{cccc}0 & 0 & 2 & 1\\ 1 & 0 & 0 & 2\\ 0 & 1 & 0 & 3\end{array}\right)\end{array} \quad 和 \quad \widetilde{A}=\begin{array}{c} \\ \text{Ca} \\ \text{Na} \\ \text{Fm} \\ \text{Si}\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cc}x & y\end{array}\\ \left(\begin{array}{cc}a_{1x} & a_{1y}\\ a_{2x} & a_{2y}\\ a_{3x} & a_{3y}\\ a_{4x} & a_{4y}\end{array}\right)\end{array}$$

然后假定，在 $\widetilde{A}$ 的较小分配中的组分仅出现在 x 轴上，而较大分配中的组分仅出现在 y 轴上，同时 $\widetilde{A}$ 的 x 轴上的所有较小分配之值均指定为 1，而较大的为 0，等轴上所有较小分配的值为 0，大的均为未知。这时矩阵方程变为：

$$\begin{array}{c} \\ \text{Ol} \\ \text{An} \\ \text{Ab}\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cccc}\text{Ca} & \text{Na} & \text{Fm} & \text{Si}\end{array}\\ \left(\begin{array}{cccc}0 & 0 & 2 & 1\\ 1 & 0 & 0 & 2\\ 0 & 1 & 0 & 3\end{array}\right)\end{array} \times \begin{array}{c} \\ \text{Ca} \\ \text{Na} \\ \text{Fm} \\ \text{Si}\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cc}x & y\end{array}\\ \left(\begin{array}{cc}0 & a_{1y}\\ 0 & a_{2y}\\ 0 & a_{3y}\\ 1 & 0\end{array}\right)\end{array} = \begin{array}{c} \\ \text{Ol} \\ \text{An} \\ \text{Ab}\end{array}\begin{array}{c}\begin{array}{cc}x & y\end{array}\\ \left(\begin{array}{cc}1 & 1\\ 2 & 2\\ 3 & 3\end{array}\right)\end{array}$$

于是得到具 φ 个未知数的 φ 个方程：

$$\begin{cases}0a_{1y}+0a_{2y}+2a_{3y}=1\\ 1a_{1y}+0a_{2y}+0a_{3y}=2\\ 0a_{1y}+1a_{2y}+0a_{3y}=3\end{cases}$$

解此联立方程得 $a_{1y}=2$，$a_{2y}=3$，$a_{3y}=1/2$，于是：

$$\tilde{A}=\begin{array}{c} \\ \text{Ca} \\ \text{Na} \\ \text{Fm} \\ \text{Si} \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{cc} x & y \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 3 \\ 0 & 1/2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

然后得到 Ol 或/和 Pl 加入或从体系中移除的 PER 组合试验图的轴系数为 Si/Δ（x 轴）和 $(2\text{Ca}+3\text{Na}+\frac{1}{2}(\text{Fe}+\text{Mg}))/\Delta$（$y$ 轴）（Δ 为保存组分）。具有此轴系数的这些相和其他对玄武岩系十分重要的矿物相的组合试验图见图 7-10。

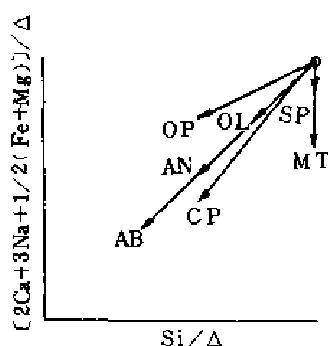


图 7-10　显示 Ol、Op、Cp、Sp、Mt、An 和 Ab 移除的相位移矢量的 PER 组合试验图

（2）PER 相判别图的轴系数　在科学研究中使用的各种解析法必须能够判别几种可匹敌的假设，PER 相判别图就是为此目的而设置的。例如，在岩石学中希望了解与所涉及的矿物组合有所不同的分异途径的影响，一有效的 PER 相判别图必须能够检验是否在岩石中所观察到的化学变化要求涉及到一特定矿物相。一具有最大判别功能的 PER 图应当使适当的矿物相位移矢量相互垂直。所研究的维数必须等于要判别的相数，因一 PER 图仅有二个轴，可能的轴的组合数将确定 $(\frac{d}{2})$ 个可能的 PER 判别图。理想的图必须有唯一的相位移矢量（实际上应垂直或与轴平行），并能估价固溶体的影响和产生“容摩等价物”的相位移矢量，以确定各可匹敌的相所涉及的程度。

与组合试验图类似，相判别图的相成分矩阵（$\tilde{C}$）是已知的，且如果 $\tilde{P}$ 可以确定，则可计算轴系数。为了确定相判别图的轴系数矩阵（$\tilde{A}$），所考虑的相数必须小于或等于轴中所使用的组分数。故 $C>\varphi$ 时，为确定一组唯一的轴系数，可从 $\tilde{C}$ 中排除 $C-\varphi$ 个组分。

在上例中，因 $C>\varphi$，则应排除 2 个组分；因考虑 3 个相，故希望确定 3 组轴系数，由：

$$\begin{array}{c} \\ \text{Ol} \\ \text{Cp} \\ \text{An} \\ \text{Ab} \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{cccc} \text{Ca} & \text{Na} & \text{Fm} & \text{Al} \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{array} \times \begin{array}{c} \\ \text{Ca} \\ \text{Na} \\ \text{Fm} \\ \text{Al} \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} x & y & z \end{array} \\ \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{1y} & a_{1z} \\ a_{2x} & a_{2y} & a_{2z} \\ a_{3x} & a_{3y} & a_{3z} \\ a_{4x} & a_{4y} & a_{4z} \end{pmatrix} \end{array} = \begin{array}{c} \\ \text{Ol} \\ \text{Cp} \\ \text{An} \\ \text{Ab} \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} x & y & z \end{array} \\ \begin{pmatrix} P_{1x} & P_{1y} & P_{1z} \\ P_{2x} & P_{2y} & P_{2z} \\ P_{3x} & P_{3y} & P_{3z} \\ P_{4x} & P_{4y} & P_{4z} \end{pmatrix} \end{array}$$

为了确定适宜的轴系数，可如下确定 $\tilde{P}$ 中的值：相位移矢量互相垂直并与轴平行，并确信每个相的位移矢量是相互垂直的，于是可确定 $\tilde{P}$，只要在每一行中至少有一个非零值。如非零值出现于二个相的同一列，则这二相的 $\boldsymbol{P}_{\varphi}$ 将是平行的。如非零值出现于二个相的

不同列中，则 P_φ 相互垂直并与轴平行。如在一行矢量中的所有值均为零，则该相的 P_φ 将与所有的 PER 相判别图垂直，该相的加入或移除不会在图上产生位移。如所有的非零值均为 1，就得到容摩等价物图，图中由数据所确定的任一位移矢量的斜率等于加入或从体系中移除的该相的量比，即 $m=\partial\varphi_y/\partial\varphi_x$。设

$$\tilde{P}=\begin{matrix} \\ \mathrm{Ol} \\ \mathrm{Cp} \\ \mathrm{An} \\ \mathrm{Ab}\end{matrix}\begin{matrix} x & y & z \\ \left(\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}\right)\end{matrix}\text{（即在同一轴上有 An 和 Ab 相）}$$

则可由方程（7-53）来确定 $\tilde{A}$，因 $\tilde{C}$ 和 $\tilde{P}$ 是已知的。如在 $\tilde{A}$ 的各项中用方程（7-53）相乘，得到：

$$\tilde{A}=(\tilde{C}^{\mathrm{T}}\tilde{C})^{-1}\tilde{C}^{\mathrm{T}}\tilde{P} \tag{7-54}$$

式中，$\tilde{C}^{\mathrm{T}}$ 是 $\tilde{C}$ 的转置矩阵，$(\tilde{C}^{\mathrm{T}}\tilde{C})^{-1}$ 是 $(\tilde{C}^{\mathrm{T}}\tilde{C})$ 的逆矩阵。现在可用新的方程（7-54）来解 $\tilde{A}$。经适当的矩阵运算得到：

$$\tilde{A}=\begin{matrix} \\ \mathrm{Ca} \\ \mathrm{Na} \\ \mathrm{Fm} \\ \mathrm{Al}\end{matrix}\begin{matrix} x & y & z \\ \left(\begin{matrix} a_{1x} & a_{1y} & a_{1z} \\ a_{2x} & a_{2y} & a_{2z} \\ a_{3x} & a_{3y} & a_{3z} \\ a_{4x} & a_{4y} & a_{4z} \end{matrix}\right)\end{matrix}=\begin{matrix} \\ \mathrm{Ca} \\ \mathrm{Na} \\ \mathrm{Fm} \\ \mathrm{Al}\end{matrix}\begin{matrix} x & y & z \\ \left(\begin{matrix} -1/2 & 1 & 0 \\ -1/4 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ 1/4 & -1/2 & 1/2 \end{matrix}\right)\end{matrix}$$

由一组轴系数 $\left(-\frac{1}{2}\mathrm{Ca}-\frac{1}{4}\mathrm{Na}+\frac{1}{2}(\mathrm{Fe}+\mathrm{Mg})+\frac{1}{4}\mathrm{Al}\right)/\Delta$、$\left(\mathrm{Ca}+\frac{1}{2}\mathrm{Na}-\frac{1}{2}\mathrm{Al}\right)/\Delta$ 和 $\left(\frac{1}{2}\mathrm{Na}+\frac{1}{2}\mathrm{Al}\right)/\Delta$，可以确定与 Ol、Cp 和 Pl 的加入或移除相应的相互垂直并与轴平行的矢量（图 7-11）。

利用上述确定轴系数的方法可以构筑能试验各种假设并能同时对各种匹敌的假设均是十分灵敏的强有力的 PER 图。

PER 相判别图可用于确定固溶体相的组成，如把一固溶体的各端员投影于一容摩等价物图上，则可以确定该过程所涉及的固溶体相的组成。如在该图上线的斜率为 m，则可由下式确定固溶体相的组成（物质的量分数）：

$$x_{\mathrm{SS}}=\frac{m}{m+1}\times100\%$$

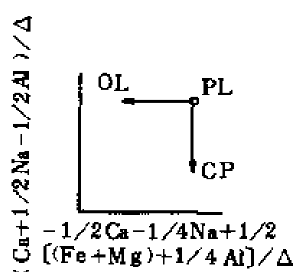


图 7-11　通过排斥不同组分得到的 PER 相判别图

四、存在问题与应用前景

利用微量元素进行定量模拟的方法已得到广泛而系统的使用，受到了人们的普遍关注。但是它的应用效果不仅取决于模型与实际过程的接近程度，还取决于实验参数的精

度。另外，为简化计算而设的若干假定和近似也对效果有一定影响。目前虽已建立了各种模型，但仍处于萌芽阶段，有待改进和完善；实验资料也急待补充。现将值得注意的问题和应用前景简述于后。

（一）值得注意的几个问题

1．液体的取样问题

火山岩在大多数情况下均为一复杂体系，涉及到液体（基质）、斑晶和捕虏体。假定只有斑晶和基质，则：

$$C_0^i = \alpha_M C_M^i + \alpha_{ph} C_{ph}^i = (\alpha_M + (1-\alpha_M) D^i) C_M^i$$

式中 α_M 和 α_{ph}分别为基质和斑晶的质量分数。如 D^i 很小，α_M 很大，则 $C_0^i \approx C_M^i$；如 D^i 较大，则二者有明显差别。可能估算液体成分的最佳方法是用离子探针分析自形晶体的中心，然后用一组正确的分配系数来推导液相成分。另一方法是仔细选择没有斑晶和捕虏体的样品进行分析，得到溶液的成分。这些都会带来一定误差。

2．关于分配系数 D 的恒定问题

目前大多数模型均是以 D 恒定为前提的，但事实并非如此。一般随过程的进行 D 会随矿物和熔体组成的变化而变化。有的模型考虑了这一因素，常分步进行，每步之后重新确定矿物比例来得到该体系的 D 值，但仍假定 K_d 恒定。这样的模型已有较大改进，提高了模拟计算精度。

3．关于捕获液体问题

资料表明，从岩浆房中沉淀的固体可以捕虏 40％的液体，特别在处理堆积岩时应考虑这一因素。可用有效分配系数〈D〉替代 D 来表示这种影响，且：

$$\langle D^i \rangle = D_i \alpha + (1-\alpha)$$

式中，$(1-\alpha)$ 为捕获的液体的比例。假定比例恒定，则在 $\lg C_i$-$\lg C_H$ 图中液相演化线的斜率为 $(\langle D^i \rangle - 1)/(\langle D^H \rangle - 1) = (D_i - 1)/(D_H - 1)$，它仍然是不变的。

4．关于矩阵方程的解

在许多模型中，均须要通过解线性方程组来得到矿物组成。为了解此方程组，要求元素数目等于或大于所涉及的矿物数，且所利用的元素必须携带独立的信息。选择这种元素的方法是选对某矿物为特征的元素，如对橄榄石为 Ni；Fe-Ti 氧化物为 V；单斜辉石为 Sc；斜长石为 Sr；对 REE，所有的信息均可用 La、Sm、Eu 和 Yb 来代表。用这种方法可找到比矿物数多的元素，因而方程为超定方程。如考虑到分配系数的误差，会发生其他问题，此时需更多的元素，以避免矩阵是奇异矩阵。

5．气相的存在

气相的存在对某些元素的岩浆过程有很大影响，但在过程结束时全体会从岩石中逃逸出。如忽视存在的气相会导致对结果的错误解释。

气体在固体中的溶解度很低，分离结晶会导致气相的生成。假定分配系数恒定，对分离结晶过程可以推出：$C_l = C_{0,l} f^{(K_{s/l} + K_{v/l} G)^{-1}}$（$G = m/M$，$m$ 是气体质量，M 为岩体质量）。要注意的是不能把气体看成一附加相。在元素-元素图中仍为一直线，但分配系数也包括了气相的影响，然而目前尚无法进行这种计算，因缺乏 $K_{v/l}$和 G 的资料。

6．关于 C_0 和 f 的计算问题

在实际应用中，常是由一分配系数较大的元素的 $C^g_{0,1}$ 的估算值而推算 $C^i_{0,1}$ 和 f 值，方法是由 $\lg C^g_l$-$\lg C^i_l$ 图上的截距 A 推得：

$$A = \lg C^g_{0,l} + (D_g - 1)\lg C^i_{0,1}$$

$C^i_{0,1}$ 的计算精度取决于 $C^g_{0,1}$ 估算值的精度。困难在于样品是否代表一原始的结晶系列，而没有一原始的结晶系列就不能得到初始的 $C^i_{0,1}$ 和 f 的绝对值。但仍能得到取样系列的总分配系数。到目前为止，极难对结晶作用或分异系列开始时岩浆的浓度和内部限制进行估价。

7．关于分配系数问题

尽管微量元素模拟时分配系数是极端重要的，但如何获得满意的分配系数的问题仍未解决。虽然有学者提出用测量天然岩石中基质和斑晶间的元素比来解决这一问题，但也会给出错误的结果。困难在于如何得到纯的矿物，而且矿物（或基质）成分的分带性也会产生问题。也可通过实验测定平衡分配系数，但所产生的问题是体系是否已达到平衡。虽然某些情况下这一困难可以克服，测量出了可重复的分配系数，但为了把测量结果用于天然岩石，必须假定各矿物相是处于平衡的，这不是总能成立的假定。另一问题是分配系数随液相成分而变化的问题，而且也缺少估价这种影响的实验资料。目前，唯一的方法是对所有存在的结果进行评价，并在有明显差异的数据间做出选择。此外，某些少量矿物如硫化物的分配系数资料也十分贫缺。

（二）应用前景

随着资料的积累及精度的提高和模型的发展和完善，定量模拟一定会得到更广泛的使用，必将加速地球化学由定性描述到定量模拟的发展进程。目前主要有以下几方面的进展。

1．模型更加完备，考虑的因素更接近天然地质体系。针对地质过程的某些特殊问题，在相平衡、质量平衡前提下对模型进行相应的补充和修正，特别考虑了影响分配系数的因素，考虑了随过程的进展熔体、固体成分和结构的变化和熔融比例变化对分配系数的影响。

2．定量模拟除使用常用的微量元素外，还使用了第一过渡族元素和同位素同时进行模拟，并使用 i 元素信息对某些微量元素信息给出的一些内部限制条件，这不仅有助于克服仅用微量元素时所遇到的某些困难，而且简化了计算，提高了定量模拟的有效性。

3．反演法的广泛使用与计算技术的发展关系密切。由于反演法本身不需要各种假设便可进行自由反演，克服了某些人为主观因素的影响，因而使模型结果更接近于天然实际。

4．开拓了主成分可变的开放体系的定量模拟工作，扩大了它的应用范围，缩小了模拟体系与实际天然体系的差异，所获结果能更好地解释自然过程。

5．除继续开展镁铁质、超镁铁质体系的定量模拟外，对中酸性体系的定量模拟也引起各国学者的兴趣，取得了满意的效果。例如 G. N. Hanson（1978）系统地应用微量元素模拟了花岗质成分的火山岩的形成过程；P. I. Nabelex（1986）对犹他州 Notch Peak 花岗岩株中的花岗斑岩和细晶岩进行了岩石成因模拟，并逐步解决了在进行中酸性岩浆体

系定量模拟时所遇到的实际问题。

6．微量元素定量模型在成矿作用中的应用受到关注。例如 R. P. Taylor 和 B. J. Fryer（1982）使用 REE 探讨了热液矿床（斑岩型矿床和热液铀矿床）的成矿作用并获得了成功，在所写文中简介了 REE 在古生代块状硫化物矿床、太古宙热液金矿床、铅锌矿床和铀矿床中的应用，并强调要综合使用液体包裹体和稳定同位素的资料，以更好地了解整个热液矿床成矿系列中成矿金属的时空分布。一个极为有意义的结论是：引起斑岩系中发生绢英岩化蚀变作用的天水-热液流体能使所有的 REE 强烈淋滤和活化，其发生的规模足以使 Cu、Mo、Sn 和 W 等成矿金属能被这种绢英岩化流体活化和富集，这对于这些矿床的经济地质是极其重要的。当然，如果这些成矿金属是初期通过岩浆过程带到该体系中的，那么早期的绢英岩化可以指示原矿的深成改造作用和矿床的天然分选的潜力。根据这一结果，受侵入体所释放的热驱动的天水-热液对流体系的大小和持久性对这些成矿金属的富集成矿将会有重要的限制作用。

由上可见，尽管到目前为止，有关定量模拟还存在若干值得注意的问题，但并不排斥它在成岩、成矿作用研究中的应用。其应用范围、领域及其有效性均在不断扩大和提高。

第三节　应用实例

一、一个完整的花岗岩分异系列

J. S. Petersen（1980）用稀土元素分异模型研究了挪威西南部紫苏花岗岩的成岩过程，获得了令人信服的结论。该地区 Kleivan 紫苏辉石花岗岩系列的岩石由辉石花岗岩、角闪石花岗岩、黑云母花岗岩以及浅色花岗岩组成。

辉石花岗岩由紫苏辉石、角闪石、条纹长石、中长石、石英、黑云母、磷灰石及锆石组成，$Q:A:P=25:40:35$（Q 表石英，A 表碱性长石，P 表斜长石）；角闪石花岗岩由角闪石、黑云母、奥长石、中条纹长石、石英、磷灰石及褐帘石组成，$Q:A:P=28:46:26$；黑云母花岗岩由奥长石、微斜条纹长石、黑云母、石英、萤石（磷灰石缺失而为萤石代替）组成，$Q:A:P=33:49:18$；浅色花岗岩由钠长石、微斜长石、石英及石榴子石组成。

各类岩石的稀土成分及其分布模式分别见表 7-4 及图 7-12。从图中可以清晰地看出，它们的稀土成分表现出很有规律的演化，尤其是铕，从正异常经无异常到负异常（从小到大）。

岩石学特征最有力地表明，辉石花岗岩等价于 90% 的角闪石花岗岩熔体相 + 10% 苏长岩晶出相（第一阶段），随后的角闪石花岗岩由 78% 的黑云母花岗岩熔体相 + 22% 的二长岩晶出相组成（第二阶段），最后的黑云母花岗岩等价于 50% 的浅色花岗岩熔体相 + 44% 的花岗岩晶出相（第三阶段）。但是，上述计算只涉及到主元素矿物，还必须对副矿物成分也予以考虑，因为它们对稀土元素分布的影响很大。由岩石化学分析可知，从辉石花岗岩到角闪石花岗岩，P_2O_5 显著减少，即有磷灰石分出，而从角闪石花岗岩到黑云母花岗岩则显示 Zr 的急剧下降（从 800×10^{-6} 到 200×10^{-6}）。最后是褐帘石的缺失，但由于缺乏褐帘石中稀土元素分配系数的资料，所以计算时只能参考锆及磷灰石等作出概略的估计。表 7-5 中列出了计算时采用的各种数据。

表 7-4　Kleivan 花岗岩系列岩石的 REE 及 Sr、Zr 含量 (10^{-6})

No.	样号	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Yb	Lu	Sr	Zr
1	L10-1	47.2	85.9	69.0	13.8	6.05	10.6	1.91	5.87	1.10	492	870
2	895-505	61.4	99.0	62.2	10.3	5.65	7.38	1.19	3.28	0.68	409	
3	89-51	52.3	107	81.1	15.1	6.71	11.5	2.01	6.30	1.20	527	
4	915-515	46.6	88.4	63.9	11.9	4.70	10.2	1.78	5.46	1.02	375	683
5	885-505	54.1	102	78.5	15.3	5.51	12.1	2.17	6.31	1.16	430	850
6	895-515	55.7	103	74.2	14.6	5.24	11.4	1.94	6.30	1.21	386	
7	905-515	57.7	113	87.7	18.4	5.15	14.1	2.56	7.92	1.42	397	
8	90-52	64.0	116	86.5	16.6	4.58	12.4	2.26	7.25	1.29	354	840
9	90-51	90.1	173	128	24.9	5.21	18.9	3.19	9.18	1.62	365	
10	905-505	105	189	114	18.0	4.43	11.2	1.94	5.49	1.00	281	
11	92-51	59.9	123	86.5	20.7	4.19	14.8	2.81	7.94	1.46	335	
12	91-51	74.2	147	108	23.0	5.30	17.5	3.32	10.4	1.82	362	795
13	91-50	185	336	178	27.5	3.55	15.6	2.92	6.39	1.11	224	
14	90-49	96.6	219	140	30.7	2.96	25.6	4.80	11.8	2.00	201	
15	905-495	143	322	169	34.0	2.76	23.7	4.80	11.0	1.83	160	438
16	90-50	187	349	203	34.4	3.27	22.1	3.92	8.00	1.51	168	493
16a	90-50 (db)	199	408	200	33.5	3.35	26.3	4.30	8.88	1.50		
17	91-49	134	261	153	27.8	2.08	21.4	3.59	9.22	1.55	104	
18	925-475	118	237	110	17.1	2.30	13.1	1.96	3.95	0.64	139	
19	905-475	97.2	178	104	20.0	1.89	18.6	2.86	8.76	1.54	117	247
20	91-48	54.5	122	77.2	16.2	1.24	14.1	2.44	6.35	1.08	70	
21	91-47	65.7	118	70.7	17.0	1.05	14.6	3.12	11.6	2.14	64	190
22	90-47	58.0	113	53.7	9.69	1.51	5.89	1.22	4.96	0.92	87	
23	905-465	41.1	85.0	46.8	10.5	1.11	9.54	1.98	9.31	1.82	49	
24	91-46A	18.1	34.8	17.6	5.42	0.38	6.26	1.51	6.97	1.26	13	
25	91-46B	12.4	19.8	9.0	2.84	0.20	2.88	1.63	69.6	14.2	8	50

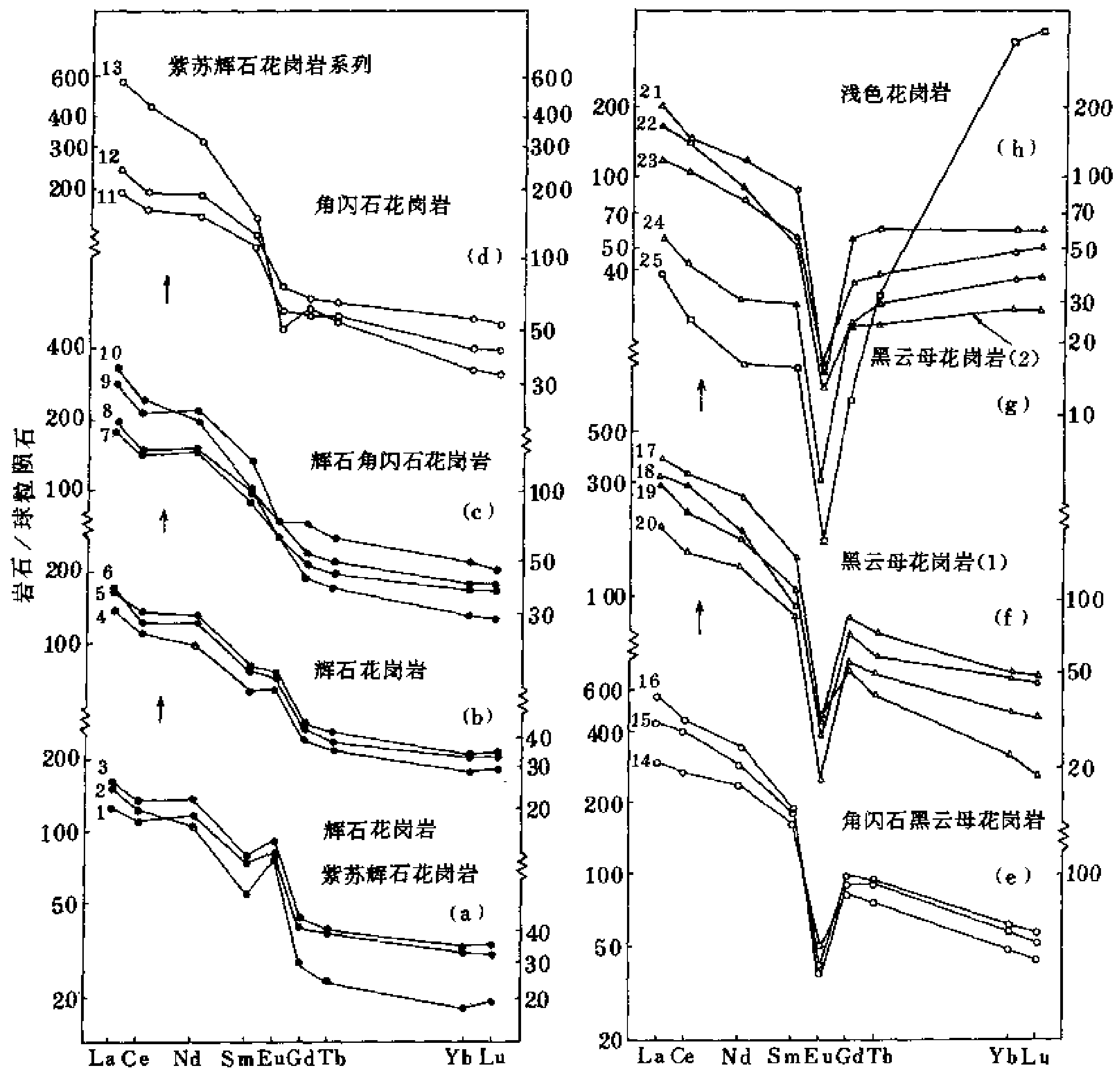


图 7-12 Kleivan 岩系的稀土元素球粒陨石标准化分布模式
具有随着分异作用的变化而变化的特点

表 7-5（a）是根据实际情况所作的岩相组合计算，即一定成分的子熔体加难熔固相等于母岩浆；（b）是根据三个分异阶段晶出成分（包括副成分）推导的难熔固相；（c）表示晶出相中 La、Sm、Tb、及 Lu 的总分配系数，矿物的分配系数采用 Arth（1976）的中一酸性岩的数据。副矿物的分配系数见表 7-6。

分异结晶过程中稀土元素在晶出相和熔体相中的浓度按以下公式计算：

$$\frac{C_l}{C_i}=F^{1(D_s-1)}$$

其中：C_t 为母岩浆的稀土含量，C_l 为熔体相（残余岩浆）的稀土含量，D_s 为晶出相的稀土元素总分配系数，F^l 为熔体相的分数。

表 7-5 Kleivan 花岗岩系列的岩相组合、实际组成与 La、Sm、Eu、Tb、Lu 的总分配系数

（a）根据 8 个主元素计算的岩相组合关系

母熔体	辉石花岗岩	1.00	角闪石花岗岩	1.00	黑云母花岗岩	1.00
子熔体	角闪石花岗岩	0.90	黑云母花岗岩	0.78	浅色花岗岩	0.56
固相成分	斜长石-1	0.07	斜长石-2	0.05	斜长石-2	0.09
	斜方辉石	0.02	钾长石	0.09	钾长石	0.18
	钛铁矿	0.01	角闪石	0.05	石英	0.14
			钛铁矿	0.03	黑云母	0.03

（b）晶出相（固相）的实际组成

	Pla	Ksp	Qz	Opx	Hbl	Bio	Ilm	Ap	Zr	Al
第一阶段	71	—	—	18	—	—	10	0.2	—	—苏长岩
第二阶段	22	41	—	—	22	—	15	—	0.07	—二长岩
第三阶段	22	41	32	—	—	6	—	—	—	0.05 花岗岩

（c）总分配系数

	La	Sm	Eu	Tb	Lu
第一阶段	0.28	0.26	1.5	0.24	0.26
第二阶段	0.21	0.60	1.4	0.83	0.83
第三阶段	1.60	1.1	1.3	0.64	0.15

表 7-6 中酸性岩中副矿物的固-液相分配系数

（褐帘石的数据是通过比较锆石与磷灰石中的稀土含量而推出的）

	La	Sm	Eu	Tb	Lu
磷灰石	30	60	30	50	20
锆石	2.5	3.0	3.0	50	300
褐帘石	3000	2000	800	1200	200

图 7-13 为根据计算结果所绘制的稀土元素球粒陨石标准化分布模式。图中阶段 1 可与图 7-12 中的 a、b、c 辉石花岗岩的实际测定值比较；阶段 2 等价于图 7-12 中的 d、e 角闪石花岗岩；阶段 3 与 f、g 黑云母花岗岩-1 和黑云母花岗岩-2 的模式一致。

二、对火成碳酸岩成因的讨论

关于火成碳酸岩的成因，历来就有不同的看法，有镁铁质—超镁铁质岩浆分异说、原始碳酸岩岩浆说、石灰岩同化说等。较流行的是第一种说法。火成碳酸岩普遍具有低的$^{87}Sr/^{86}Sr$初始值（<0.7060），$^{143}Nd/^{146}Nd$ 比值（0.7078）与碱性玄武岩的（0.7080）接近，且碳酸岩在空间分布上多与古老地块的深大断裂带有关，这些无疑说明原始岩浆来自地幔。但是，地幔物质的部分熔融并不能直接产生超镁铁质岩-碱性岩-碳酸岩杂岩体中的各岩相。王中刚

(1986) 对此进行了如下的推测和计算。

1. 根据若干个比较完整的超镁铁质岩-碱性岩-碳酸岩杂岩体的化学分析结果，推知其平均成分接近于碱性玄武岩。例如吴利仁等[1] 按面积加权法求得南江超镁铁质岩-碱性岩-碳酸岩杂岩体的化学成分接近于碱性玄武岩或玄武岩。又如国外一些典型碳酸岩杂岩体的主体岩石不外辉石岩和正长岩两大类，其加和平均正好相当于玄武岩或碱性玄武岩的成分，再加上通常含碱分高，Nb、Zr 及 REE 等含量高，因此可以推断，超镁铁质岩-碱性岩-碳酸岩杂岩体的母岩浆的成分最可能类似于碱性玄武岩。

2. 稀有金属碳酸岩的形成，要经历两个阶段的、不同的作用过程：①地幔物质的部分熔融——形成碱性玄武岩浆；②碱性玄武岩浆向上侵入，在岩浆房中分异结晶——形成超镁铁质岩-碱性岩-碳酸岩杂岩体。

3. 至于碱性玄武岩浆的起源，目前已了解得比较清楚。Gast (1968) 根据微量元素分布特征的计算认为，地幔岩 15%～30%的部分熔融产生拉斑玄武岩，而 5%的部分熔融则产生碱性玄武岩。Ringwood (1974) 根据高压下部分熔融的实验，指出地幔岩经过部分熔融可以产生玄武岩熔体，而且压力越高、部分熔融的比例越小，熔体更富碱性成分。王中刚等[2] 在高压条件 ($17\times10^8 \sim 20\times10^8$Pa) 下对花岗岩进行的部分熔融实验也表明，所产生的熔体相碱性成分高，而石英则成为难熔矿物留在残余相里。

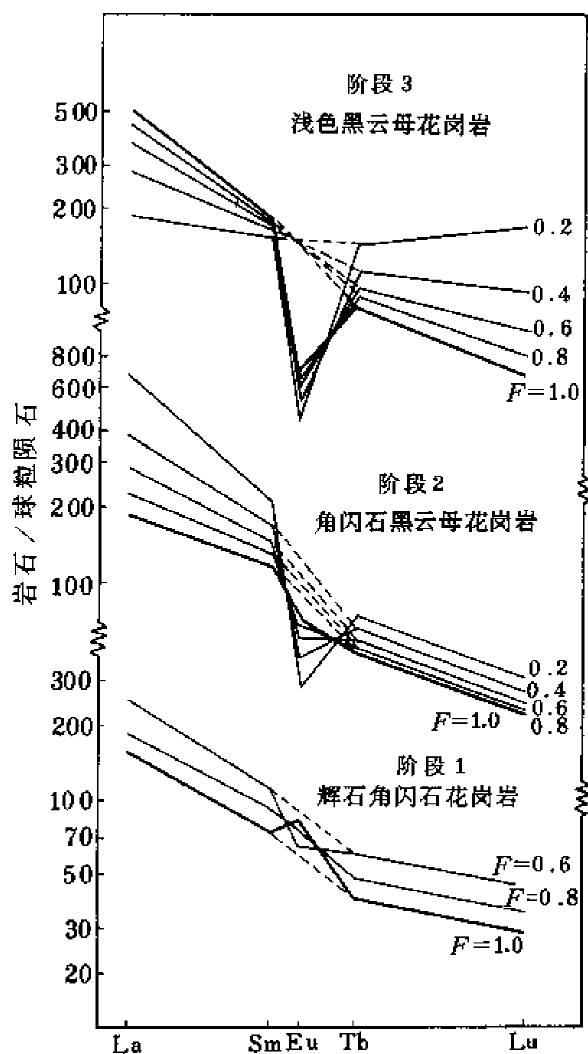


图 7-13 根据表 7-5 所列矿物成分变化及分配系数按分异结晶公式计算的三阶段连续残余熔体的稀土元素球粒陨石标准化分布模式

(双线表示每一阶段的初始成分，单线表示连续分异结晶的产物)

4. 世界上若干个典型的超镁铁质岩-碱性岩-碳酸岩杂岩体中各岩石类型呈同心环状构造的特征，一方面揭示了杂岩体形成过程中分异结晶作用的重要性，另一方面还揭示在一个完整的杂岩体中，超镁铁质岩（以辉石岩为代表）、碱性岩（以正长岩为代表）以及碳酸岩所占的比例分别为 50%～70%、20%～40%及 5%～15%左右，并且首先形成辉石岩。

---

[1] 吴利仁等，1966，四川南江超镁铁质岩-碱性岩杂岩体的研究。

[2] 王中刚等，1985，花岗岩在高压下的部分熔融实验。

由地幔物质经过5%的熔融所产生的碱性玄武岩浆，假定在上升侵位过程中发生分异结晶作用，产生了50%～70%的辉石岩，那么根据分异结构理论公式进行计算，可以得到与实际碱性岩-碳酸岩相接近的溶体的稀土元素分布模式（图7-14）。

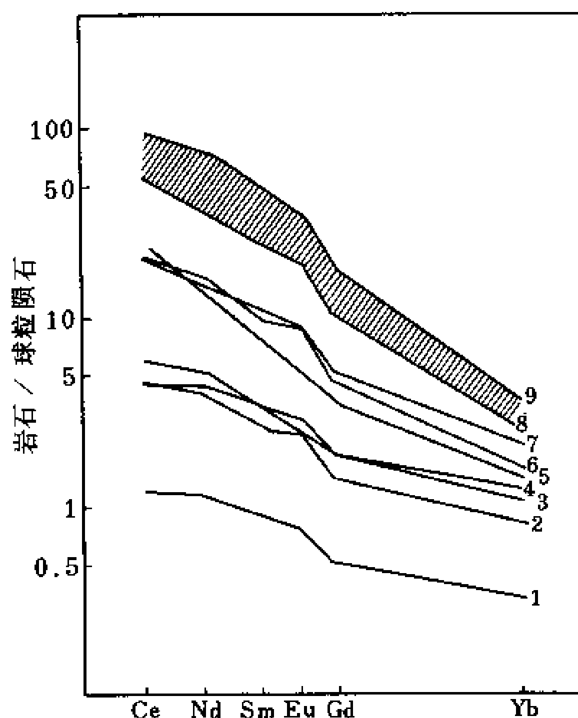


图7-14 计算的与实际的稀土分布模式

1—地幔岩（$Ol_{0.5}$ $Opx_{0.2}$ $Cpx_{0.2}$ $Sp_{0.1}$）；2—计算的，由地幔岩30%熔融形成的岩石；3—印度德干高原拉斑玄武岩；4—大陆拉斑玄武岩平均值；5—三个碱性玄武岩平均值；6—碱性玄武岩；7—计算的，由地幔岩5%熔融形成的岩石；8、9—由 *g* 分异结晶（80%～60%）后形成的岩石

根据计算，如果原始岩浆（碱性玄武岩）中的稀土含量以400×10^{-6}计，经过70%的结晶作用形成辉石岩，那么计算残浆中稀土总含量可达1600×10^{-6}。如果晶出岩石的矿物以橄榄石为主，则残浆中的稀土含量会更高。同时，由于辉石、橄榄石等矿物对HREE的分配系数大于对LREE的分配系数，并且有亏损Eu的特征，这就导致了残浆富含LREE以及出现铕正异常的现象。从新疆瓦吉尔塔格杂岩体各相稀土分布模式的变化可以看出这一分异结晶的过程（图7-15）。

许多资料表明，碳酸岩的稀土配分模式与共生的正长岩很相近（庙垭、郗山等），因此，碳酸岩不大可能是正长石分异结晶的产物，因为正长石和斜长石一样都对Eu具有大的分配系数，它的晶出势必导致残浆亏损Eu，这样碳酸岩的稀土分布模式曲线上应出现Eu的负异常，而实际是出现Eu的正异常或不明显的异常。作者同意Neilsen的观点，即碳酸岩和正长岩是由原始岩浆分出的两份不相混熔的岩浆的结晶产物：一份富含CO_2、Ca、Mg、Fe及REE，一份富含Si、Na、K及Al。

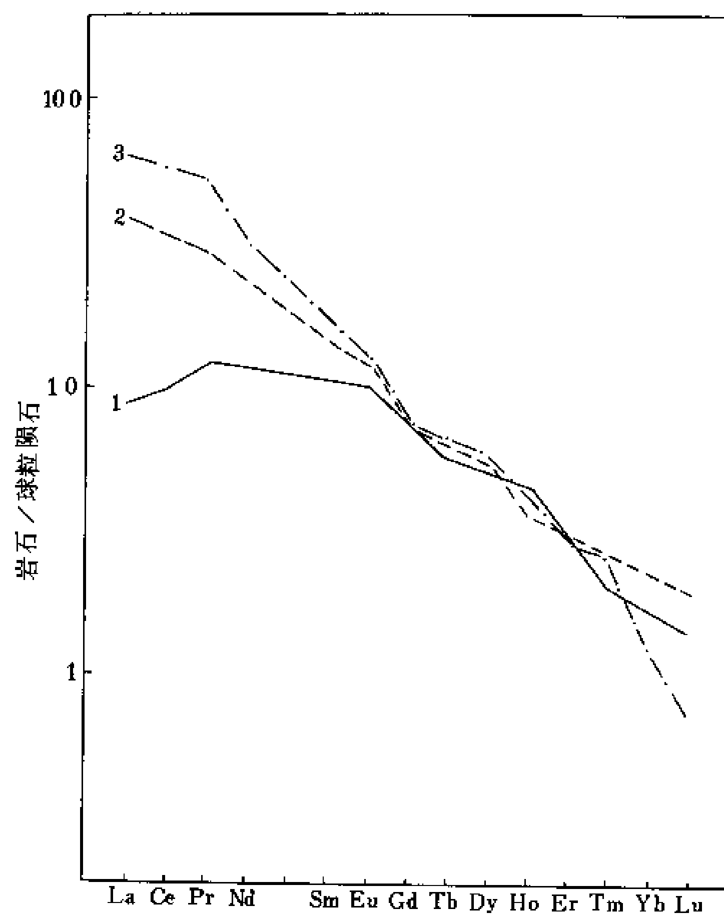


图 7-15　新疆瓦吉尔塔格杂岩体的稀土元素分布模式

1—辉石岩；2—正长岩；3—碳酸岩（各类岩石的稀土元素球粒陨石标准化值对 Gd（N）归一化，从而可以看出各岩类的稀土分布模式线以 Gd 为中心发生了顺时针方向的旋转）

第八章 与花岗质岩浆有关的成矿作用

长期以来，矿床学家主要从两个方面考虑花岗岩类与矿床之间的关系。首先，除了典型的沉积型 Fe、Mn 和 Al 矿床外，传统观点认为多数金属矿床是岩浆成因的，其中包括 W、Sn、Mo、Be、Nb、Ta、REE 等以及 Cu、Pb、Zn、Hg、Sb、U 等矿床，即使在矿区无花岗岩出露，也推测有隐伏岩体存在。因此，花岗岩类被看作是这些金属的最重要的或唯一的来源。第二，上述矿床是花岗质岩浆结晶分异作用的最终产物。

近 30 年来的地质实践，特别是大量现代化实验测试方法的运用和资料的积累（如稳定同位素地球化学、稀土和微量元素地球化学、实验地球化学、流体包裹体研究等）使人们对于花岗质岩浆有关的成矿作用的认识更为清晰了。传统的浅成热液、低温热液矿床在不少情况下是非岩浆过程形成的，它们的形成与花岗岩类无关。另外，尽管花岗质岩浆结晶分异作用是十分重要的成矿作用，但它并不是花岗质岩浆本身成矿的唯一机制；若干赋存于花岗岩体内和岩体内、外接触带的脉状铀矿床、萤石矿床等并非岩浆结晶分异的产物，而是花岗岩固结以后，在另一次地质事件中，岩体内的呈分散状态的成矿物质被活化、运移、富集而形成的。换言之，它们不是岩浆热液矿床，而应归属于改造热液矿床（涂光炽，1986）。更重要的是，有一大类成矿作用是花岗质岩浆作用于周围地质体的结果。但在地质文献中，这一类成矿作用常被认为与花岗岩类无关。大量地质、地球化学资料表明，一些产在花岗岩类岩体内、外接触带的金矿床（有的距岩体 5～7km），是岩浆作用于周围的矿源岩（层）的结果。花岗质岩浆的热能及挥发分使早已存在于矿源岩（层）

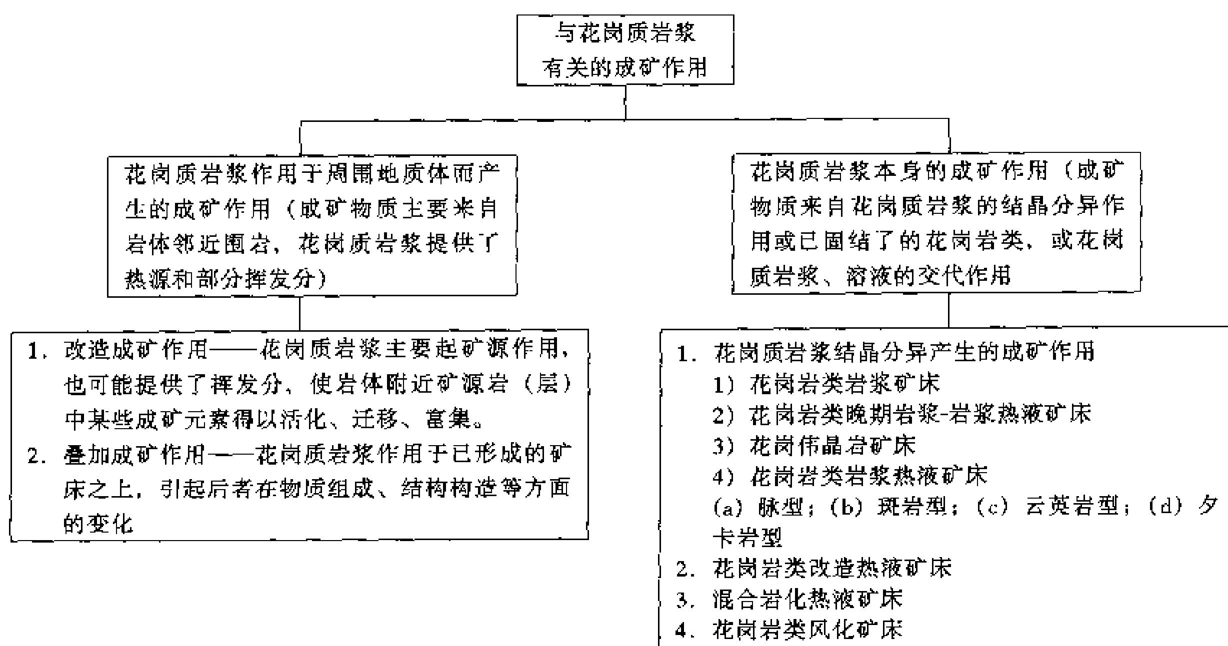


图 8-1 与花岗质岩浆有关的成矿作用

中的、但较分散的物质得以活化、运移，并在构造有利部位富集。如果没有花岗质岩浆的出现，这一类成矿作用就很难出现。因此，从逻辑上讲，花岗质岩浆作用于周围地质体而产生的成矿作用理应作为与花岗质岩浆有关的成矿作用的组成部分。这样，与前人不同的是，作者认为：与花岗质岩浆有关的成矿作用应包括花岗质岩浆本身的成矿作用及花岗质岩浆作用于周围地质体而产生的成矿作用。后者主要包括两种情况：其一是改造成矿，即花岗质岩浆主要起热源作用，也可能给出了挥发分，使矿源岩（层）中某些元素得以活动、运移、富集；其二是叠加成矿，即花岗质岩浆作用于已存在的矿床之上，引起后者在物质组成、结构构造等方面的改变。图 8-1 为与花岗岩类有关的成矿作用概略图。

若从成矿物质来源考虑，与花岗质岩浆本身的成矿作用有关的成矿物质多来自花岗岩类本身，而与花岗质岩浆作用于周围地质体所产生的成矿作用有关的成矿物质则多来自岩体外的地质体。

下面将首先对这两大类与花岗质岩浆有关的成矿作用作一般性概略论述，然后分别举例说明。

第一节　花岗质岩浆本身的成矿作用

所谓花岗岩类本身的成矿作用指矿床的成矿物质来源于花岗岩类。花岗岩类本身的成矿作用可以形成下述七类不同成因类型的矿床：

(1) *花岗岩类岩浆矿床*　即由岩浆结晶分异直接形成的矿床；

(2) *花岗岩类晚期岩浆－岩浆热液矿床*　实际上是上述两种成矿作用的过渡态矿床，随着认识程度的加深，这种“亦此亦彼”的成矿作用日益显示其重要性；

(3) *花岗伟晶岩矿床*；

(4) *花岗岩类岩浆热液矿床*　即由岩浆分异产生的气液形成的矿床；

(5) *花岗岩类改造热液矿床*　是花岗岩类早已固结后另一次地质事件中非岩浆热液形成的矿床，它们的重要性也日益明显；

(6) *混合岩化矿床*　严格地说，它不应列入花岗岩类本身的成矿作用形成的矿床之列，只是为了讨论方便，暂时放在这里；

(7) *花岗岩类风化矿床*。

现分别讨论如下。

1. 花岗岩类岩浆矿床

传统上人们对岩浆矿床的理解主要着眼于与超镁铁质、镁铁质岩浆活动有关的铬铁矿矿床、钒钛磁铁矿矿床、铜镍矿床等，但某些花岗质岩浆在结晶阶段也可以产生因成矿元素在副矿物中富集而形成的矿化或矿床，典型实例是西华山花岗岩型富钇族稀土元素矿床、姑婆山褐钇铌矿花岗岩等（图 8-2）。西华山黑云母花岗岩体由五次侵人活动形成，各次侵入活动均有不同程度的稀土矿化，以第二期中粒黑云母花岗岩稀土矿化作用最强。稀土元素在岩体中分布均匀。根据 609 个样品的分析结果，稀土元素平均含量为 360×10^{-6}，均方差仅 31.6×10^{-6}，变异系数 8.8%。岩体中稀土元素浓度呈标准正态分布。这些特点表明稀土元素在岩体中呈均匀状态分布。根据稀土元素在岩体中各矿物中的含量，30%的稀土元素赋存于造岩矿物中（长石、石英、黑云母、白云母），其余赋存于稀土元

素的独立矿物（如硅铍钇矿、菱氟钇钙矿、磷钇矿等）中，这些矿物均呈浸染状均匀分布于岩体中。岩浆结晶分异作用早期形成的岩石富含斜长石、角闪石和磷灰石、榍石，稀土元素主要以类质同象形式置换 Ca、Ti 而分散于上述矿物中。因此，在结晶分异作用早期很少出现稀土独立矿物，难以形成稀土矿化。在中期，K、Na 含量增高，Ca、Ti 含量降低，稀土元素在岩浆中相对富集，以独立矿物（磷钇矿、硅铍钇矿床）形式晶出。（K+Na）/Al 原子比控制了稀土矿物的晶出，当比值大于 0.80 时，稀土独立矿物大量晶出，而小于 0.80 时稀土元素分散于造岩矿物中。在 K、Na 两碱性元素中，稀土元素与 K 关系较为密切：具稀土矿化的花岗岩中的 K 含量大于 Na 含量；当熔体中 Na 含量增加到近于 K 含量甚至大于 K 含量时，花岗岩浆成矿便从稀土元素转入以 Nb、Ta、B、W、Sn 等为主了。

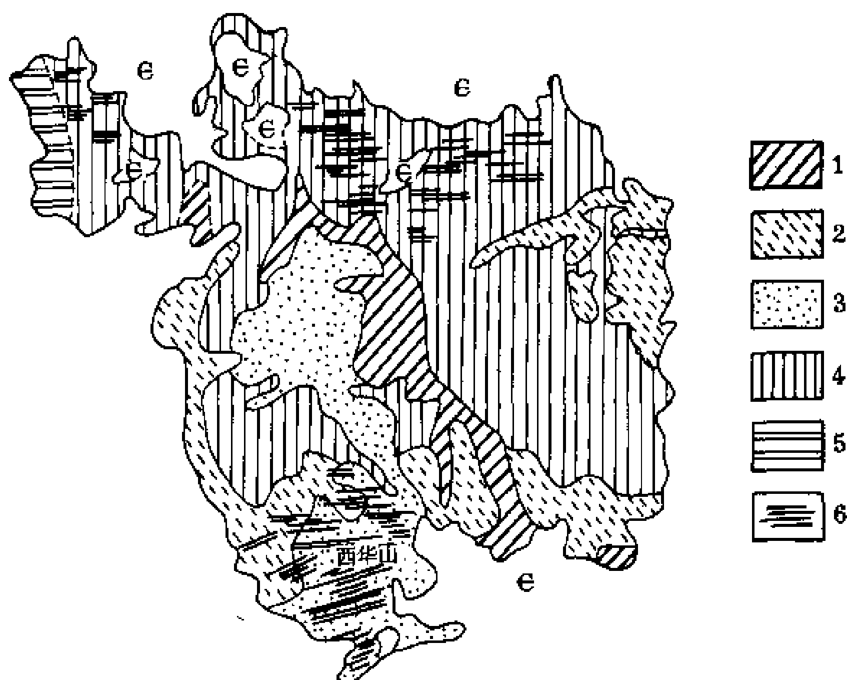


图 8-2　西华山富钇族稀土元素花岗岩矿床

1—γ_5^{2-2e}；2—γ_5^{2-2a}；3—γ_5^{2-2b}；4—γ_5^{2-2c}；5—γ_5^{2-2d}；6—含钨石英脉

2．晚期花岗岩类岩浆-岩浆热液矿床

这是一种特殊的矿床类型，成矿的稀有金属分布于细粒浸染状副矿物（如铌钽铁矿、细晶石、绿柱石、褐钇铌矿等）中。含矿岩体均以岩株形式出现，矿体分布于岩株顶部或边部，并常伴随有钠长石化、云英岩化等交代蚀变作用。对这类矿床的成因，过去存在岩浆期后和岩浆期成因之争。富碱和稀碱金属（Li、Rb）、富挥发分（特别是 F）、富浅色云母（白云母、锂云母）、常出现交代作用（钠长石化、云英岩化）、岩石熔点低（约 600℃）、气液包裹体与岩浆包裹体共存以及典型“M”型四分组稀土分布模式等特点表明（Zhao and Masuda，1988），这是一类兼有晚期岩浆到岩浆期后热液成矿特征的矿床类型。黄玉流纹岩和翁戈岩（黄玉石英角斑岩）的发现提供了自然界存在一种低温富碱、挥发分和稀有金属岩浆的证据，含水、挥发分和岩浆体系的成岩地球化学实验也表明岩浆可连续

向热液系统转化。上述各种资料表明，稀有金属花岗岩是晚期岩浆向岩浆期后矿床连续过渡的代表，作者曾形象地称之为“亦此亦彼”型矿床（即兼有晚期岩浆与岩浆期后热液成矿作用的特征）。研究这类矿床的地质地球化学特征，对花岗岩浆的结晶分异演化以及有关的成矿作用均有重要理论和实际意义。

3．花岗伟晶岩矿床

各类伟晶岩中以花岗伟晶岩分布最广，也最有工业价值。它们在成因上主要与花岗岩或花岗闪长岩有关，部分花岗伟晶岩在成因上与混合岩化或花岗岩化有关。

伟晶岩的类型及其矿化特征明显受控于母岩的岩性。当母岩为黑云母花岗岩时，伟晶岩的类型除少数二云母伟晶岩外，主要为白云母伟晶岩，矿化以 Be 为主，Nb、Ta 次之。当母岩为二云母花岗岩时，伟晶岩以云母类为主，有时可出现锂云母伟晶岩，矿化除 Be、Nb、Ta 和白云母外，有时可出现 Li、Cs、Rb、Hf 矿化。在二云母花岗岩周围常见中、小型 Be、Nb、Ta 矿床和白云母矿床，有时出现大型 Be、Nb、Ta、Li、Cs、Rb、Hf 综合型矿床。此外，环绕于同一母岩周围的伟晶岩常呈环带分布，由内带至外带，岩石类型及矿化呈现出规律性变化，即由低类型向高类型演化，矿化由简单趋向复杂。

大量地球化学资料表明，稀有金属花岗伟晶岩和稀有金属花岗岩是花岗岩浆分异作用所形成的“同质异象体”：它们均富含稀有元素或强不相容元素，如 Li、Be、Rb、Cs、Nb、Ta、RE、Zr、Hf 等；在花岗伟晶岩中存在的各种矿物在稀有金属花岗岩中也均存在；它们的成岩温度相近，岩石化学成分相似，均属于 Streckeisen 分类表中的碱长花岗岩，并均发育不同程度的钠长石化、云英岩化等交代作用。稀有金属花岗岩和稀有金属花岗伟晶岩常具“排斥性”，即在一花岗岩岩基或复式岩体中或周围，当形成稀有金属花岗伟晶岩时，一般不形成稀有金属花岗岩，反之亦然。但有时两者同时出现，例如在江西葛源黑云母花岗岩基中可见到共存的稀有金属花岗岩与稀有金属伟晶岩，它们的矿化作用相同，均具工业价值。

伟晶岩成岩成矿的地球化学演化过程还表现为一些碱金属为另一些碱金属的交代。**А·И·**金兹堡将整个伟晶岩作用划分为六个地球化学阶段：Ca-Na→K→Li→Na→K（Rb）→Li-K-Rb-Cs。王贤觉曾将新疆阿尔泰伟晶岩三号脉划分为 K-Na→Na-Li→K 三个阶段。

伟晶岩同位素组成资料提供了其成岩成矿物质来源及地球化学特征的依据。以阿尔泰区伟晶岩脉为例，其磷灰石的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值随伟晶岩的演化逐渐递增，从二云母型→白云母型→钠长石锂辉石型→锂云母型，由 0.7115→0.7219→0.7522→2.0368。据邹天人等(1986) 的资料，著名的三号伟晶岩脉的$^{87}Sr/^{86}Sr$ 初始比值为 0.7512 ± 0.014；石英的 $\delta^{18}O$值（从边部到中心）为 11.84‰～13.87‰，高于一般伟晶岩的（8‰～11‰）；石英包裹体水的 δD 值为 −48.6‰和 −86.6‰，与国外同类型伟晶岩原生包裹体 δD 值一致（−32‰～−94‰）；石英中流体包裹体的 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值为 −6.4‰，与挪威伟晶岩石英中 CO_2 包裹体的 $\delta^{13}C$ 值（−6.1‰～−6.4‰）和美国哈丁伟晶岩石英中 CO_2 包裹体的 $\delta^{13}C$ 值（−6.7‰～−7.7‰）及加利福尼亚伟晶岩的（−7.9‰）一致。上述特点表明了伟晶岩与壳源重熔岩浆的密切成因关系。与混合岩化变质分异成因有关的福建南平花岗岩石英的 $\delta^{18}O$ 值为 9.3‰～13.2‰。

花岗伟晶岩的各种造岩矿物含有大量流体包裹体。阿尔泰三号伟晶岩脉从脉体边部到中心，包裹体气/液比增加，CO_2 气相增大，单一 CO_2 气体包裹体增加。一般原生包裹体

均一温度为500～620℃（未经压力校正）。福建南平伟晶岩的气液包裹体中气体占15%～30%；气液包裹体的气/液比，低类型高于高类型，脉体上盘高于下盘，早期带高于晚期带。包裹体均一温度（经压力校正）为360～420℃，明显低于普通伟晶岩的。三号伟晶岩脉中还见有熔体-流体、熔体包裹体，其均一温度为930～1140℃。

锂铝硅酸盐矿物在伟晶岩中富集，它们可作为温压指示剂。由此获得的阿尔泰三号伟晶岩脉的形成压力p_{H_2O}大于15×10^7Pa，南平伟晶岩的为15×10^7～20×10^7Pa。

4．花岗岩类岩浆热液矿床

这里的岩浆热液指与岩浆处于平衡状态的热水，它并不局限于专指由岩浆经结晶分异衍生出的热液。之所以指出这一点，主要是因氧、氢同位素图解上的岩浆水是这样定义的，传统的与花岗岩类有关的矿床主要指这一类矿床。它们可再划分为云英岩型、斑岩型、脉型和夕卡岩型。

（1）脉型　岩浆结晶分异期后形成的富含成矿元素的流体，在岩体内部或围岩中的有利构造部位可形成各种脉状矿床。例如，我国许多重要钨矿床以黑钨矿-长石-石英脉或石英脉型热液矿床产出，这些脉型热液矿床与所相关的花岗岩的形成时代相近，在空间上相依相随。赣南一些脉状黑钨矿矿床及与它们有关的花岗岩均为早燕山期产物；在物质成分上，相关花岗岩钨含量较高，如华南含钨花岗岩岩基W丰度为5.9×10^{-6}，为地壳花岗岩平均值的3.9倍，含钨岩株高达15.4×10^{-6}，为花岗岩平均值的10倍。矿脉中主成矿阶段硫化物的$\delta^{34}S$值近于零，变化范围为－4‰～4‰，矿物和石英包裹体H、O同位素组成见表8-1。从该表可看出，主成矿阶段的成矿溶液以岩浆水为主，但到成矿晚期转变为以大气降水为主。

表8-1　某些脉状钨矿的氧、氢同位素组成

矿床	矿　物	$\delta^{18}O$（‰）		δD（‰）		参考文献
		主阶段	晚期阶段	主阶段	晚期阶段	
西华山	石　英	11.3～12.3	5.7			刘家齐（1988）
	黑钨矿	5.8				
	石英中气液包裹体	5～7.5	－4.6～－6.6（成矿溶液）	－61		
大吉山	石　英	11.1～12.7	6.4～6.9		方解石 $\delta^{13}C$：－7.6‰～－11.9‰	谢越宁（1988）
	白云母	8.4～10.0				
	黑钨矿	4.1～5.3				
	白钨矿	4.2～5.2				
	成矿溶液	5.4～6.8				
柿竹园	石　英	11.2～13.4	9.3～10.0		－71（成矿溶液）	张理刚
	黑钨矿	4.3～6.0	2.1～2.7			
	成矿溶液	4.9～7.4	3.0～2.7			

除钨矿外，锡、铋、铍等的脉状岩浆热液矿床也较重要。

（2）斑岩型　斑岩型矿床在空间和时间上与中酸性斑状浅成—超浅成侵入体或次火山岩密切相关（如二长花岗斑岩、花岗闪长斑岩、英安斑岩、石英闪长斑岩、闪长玢岩等），

有一套自成体系的蚀变作用（钾化、绢云母化、绿泥石化、青磐岩化等）。含矿岩体规模一般都小于 $1km^2$。斑岩型矿床的成矿流体特征从早期钾化（钾长石化、黑云母化）到晚期绢云母化、青磐岩化呈现规律性变化，硫、氧、氢同位素组成也显示了这种规律性（图8-3、8-4）。从图中可以看出，斑岩型矿床硫同位素组成的绝对值较低，$\delta^{34}S$ 值变化范围窄（-6‰～6‰），多数在零值附近。在成矿早期钾化阶段，矿体氧同位素组成与母岩基本相同（$\delta^{18}O$ 值一般在 10‰左右）（如钟腾、赤路、城门山、德兴等）；但在晚期绢云母化、青磐岩化、粘土化阶段，矿体中 $\delta^{18}O$ 值降低，低于成矿母岩（如铜厂、多宝山、玉龙等）的，δD 值一般低于 -100‰。这些特点表明，斑岩型矿床成矿早期阶段以岩浆热液为主，在成矿晚期，大气降水的参与变得越来越重要。

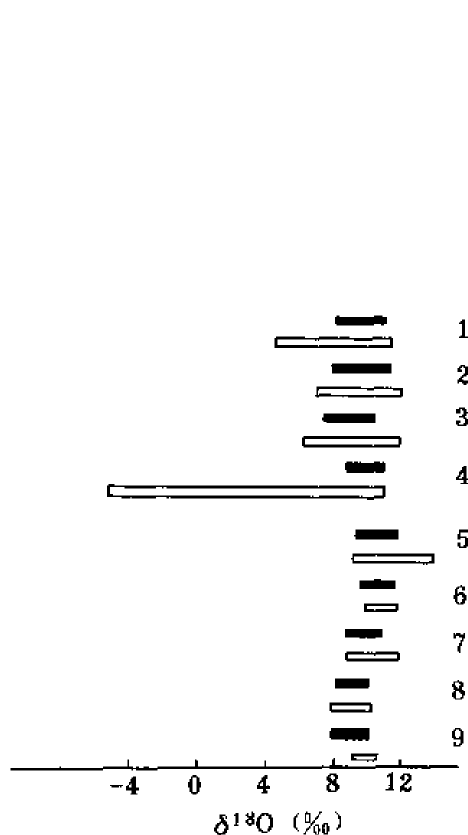


图 8-3 斑岩铜钼矿床主成矿阶段石英的 $\delta^{18}O$ 值
（转引自张理刚，1989）
1—铜厂；2—多宝山；3—玉龙；4—乌山；5—城门山；6—南泥湖；7—金堆城；8—赤路；9—钟腾
（图中黑色框代表斑岩中石英斑晶的 $\delta^{18}O$ 值）

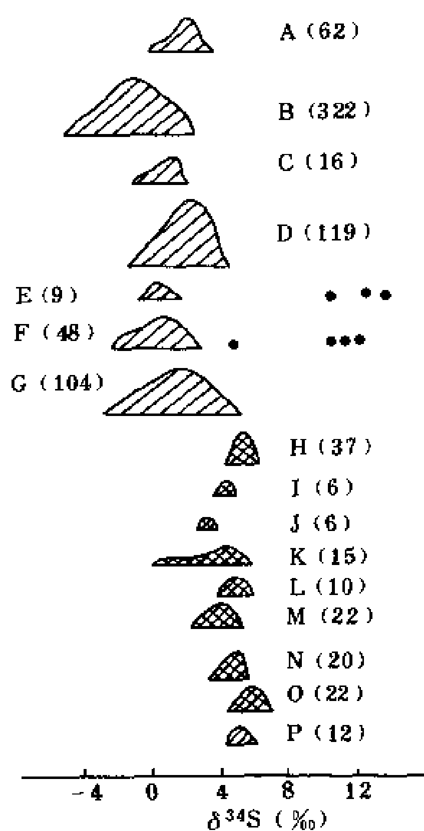


图 8-4 某些斑岩铜钼矿床硫同位素组成
（转引自张理刚，1989）
A—玉龙；B—多宝山；C—封山洞；D—城门山；E—朱砂红；F—铜厂；G—富家坞；H—赤路；I—钟腾；J—上房；K—银家沟；L—南泥湖；M—金堆城；N—大湾；O—杨家杖子；P—下兰家沟。黑点代表硫酸盐；括号内为样品数；斜线区表示以铜为主；网状区表示以钼为主

斑岩成矿不仅限于 Cu、Mo，Sn、W、Pb、Zn 及 Au 也占一定地位。

(3) 云英岩型　云英岩是由石英、云母和少量电气石、黄玉、萤石组成的蚀变矿物集合体。与云英岩化作用有关的矿床传统上认为是高温热液矿床。云英岩化作用主要与碱长

花岗岩（少数与钾长花岗岩）岩株、岩瘤有关，大的花岗岩岩基，或花岗闪长岩、英云闪长岩小岩体等一般不出现云英岩化。云英岩常具有明显分带性，由岩体向含矿石英脉依次为：未蚀变花岗岩→云英岩化花岗岩→石英白云母云英岩→石英萤石云英岩→石英黄玉云英岩→石英电气石云英岩→石英脉。按云英岩产出的形态可将其分为两种类型，即面型和脉型。面型云英岩在花岗岩体顶部均匀分布；脉型最为常见，主要发育在花岗岩体内或围岩的裂隙中，也常作为石英脉旁的蚀变带出现。

在云英岩矿床中一般有含氟和含钾的矿物存在。林传仙等（1984）用模式体系 K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF 的矿物组合讨论了云英岩矿床的形成机理。用 μ_{HF}和 μ_{KF}作为坐标变量，若体系中 SiO_2 大量存在，H_2O 为外部控制量，则体系的矿物相变化简化为一元系含铝矿物的变化，体系中有钾长石、白云母、黄玉、石英和铝硅酸盐。μ_{HF}的增加和 μ_{KF}的降低可促使钾长石变成白云母-石英集合体，μ_{HF}进一步增加则形成黄玉。反之，μ_{HF}降低和 μ_{KF}增加，则形成钾长石。

柿竹园超大型 W、Mo、Bi、Be 多金属矿床中产出典型的网脉状云英岩矿体。云英岩矿体中硫化物的 $\delta^{34}S$ 值为 4.8‰～7.88‰，石英的 $\delta^{18}O$ 值为 11.6‰～14.0‰，黑钨矿的 $\delta^{18}O$ 值为 5.8‰～6.3‰，成矿流体的 $\delta^{18}O_{H_2O}$值为 6.9‰～9.3‰，萤石和石英包裹体的 δD_{H_2O}值为 －53‰～－57‰，表明云英岩化成矿介质为岩浆水。在黄玉云英岩中的石英的 $\delta^{18}O$ 值为 9.4‰～11.4‰，成矿溶液的 $\delta^{18}O_{H_2O}$值为 4.7‰～6.7‰，δD 值为 －51‰，仍是以岩浆水为主。

云英岩矿床中出现的有用矿物为：含 Ta（Nb）的细晶石、钽锰矿，含 Be 的绿柱石、日光榴石、金绿宝石、铍镁晶石、香花石、羟硅铍石、铍石、蓝柱石等，含 Li 的锂云母、铁锂云母、黑鳞云母、锂霞石等，含 W 的黑钨矿，含 Sn 的锡石以及含 Mo 的辉钼矿等。

（4）*夕卡岩型矿床*　一般出现在中酸性小侵入体与围岩的接触带中。矿体明显受岩体及围岩成分的控制：花岗闪长岩、闪长岩一般多形成铁、铜铅锌夕卡岩矿床，花岗岩则多形成钨、锡、钼等夕卡岩矿床。围岩主要为灰岩、白云岩或含碳酸盐成分的页岩、砂岩。近些年来的研究表明，夕卡岩及夕卡岩矿床具有多成因性。传统上只强调侵入岩与钙质围岩间的接触交代作用形成的夕卡岩矿床。实际上，其他地质作用，如次火山作用、区域变质作用、混合岩化作用等都可以形成夕卡岩及夕卡岩矿床（或矿化）。侵入体在夕卡岩成矿作用中有两方面的作用：一是提供成矿物质和热源，围岩作为一种成矿介质；二是侵入体只作为热源，使围岩中活泼的成矿元素在夕卡岩化过程中活化、富集，侵入体并未提供成矿物质或只提供部分成矿物质（如河北大湾和辽宁八家子夕卡岩型铅锌矿）。

5．花岗岩类改造热液矿床

花岗岩类改造热液矿床指那些在花岗岩类岩体早已固结之后，在另一期地质事件中，分散于岩体中的成矿物质（部分可来自岩体之外的地质体）被活化、运移、富集而形成的矿床。长期以来，这类热液矿床在与花岗岩类有关的成矿作用讨论中常被忽视，而笼统地也被作为岩浆热液矿床对待。

花岗岩类改造热液矿床常形成于岩体内的构造破碎带中，它们受构造控制的程度表现得比岩浆热液矿床更明显一些。它们多以脉状或硅化带形式产出。同是花岗岩型脉状矿床，但岩浆热液脉状矿床与改造热液脉状矿床无论在物质组成、蚀变类型、成矿介质与温

度等方面均有显著不同。最主要的差别是花岗岩型岩浆热液矿床在成岩与成矿之间几乎不存在时差，如赣南黑钨矿-石英脉及与之有关的花岗岩株都形成于燕山早期，它们的同位素年龄值在误差范围内一致，表明成岩与成矿基本上是连续的；但花岗岩型改造热液脉状矿床都普遍存在成岩与成矿之间的较大时差，一般是数千万年，有时可达数亿年。这样长的成岩成矿时差说明了这类矿床不可能是岩浆期后热液形成的，因为长达数千万年到数亿年之久的岩浆结晶分异演化历史在地质上缺少依据。

表 8-2 对比了两种不同成因（即岩浆热液及改造热液）的花岗岩型脉状矿床。脉状萤石矿、华南花岗岩型脉状铀矿主要是改造热液形成的。部分产在花岗岩类岩体中的脉状金矿和铅锌矿也是改造热液形成的（涂光炽，1988、1990）。

表 8-2　两种不同成因的花岗岩型脉状矿床

	主要是岩浆热液成因	主要是改造热液成因
岩体规模	小岩体（岩株、岩瘤）为主	大岩体多见，也有小岩体
岩体分异程度	完善，分期分相清楚	岩性单调，也可分异较好
蚀变类型	白云母、电气石、铁锂云母	绢云母、粘土、碳酸盐、硅化
成矿温度	多大于 300℃	100～250℃
H、O 同位素	岩浆水为主	经过水/岩交换的大气降水
矿床类型	W、Sn、Mo、Bi、Pb-Zn、Au	U、萤石、Au、Pb-Zn

6．混合岩化矿床

在混合岩化作用形成花岗岩的过程中，混合岩化所形成的变质热液使遭受混合岩化作用的岩石中的成矿组分析出、富集成矿。这种成矿作用的特点是：矿体与变质岩的分布一致，矿体与混合岩无明显界线，矿体形态不规则，明显受混合岩化时的地质构造控制；成矿期与混合岩化作用时期相近；成矿物质主要来自混合岩化的含矿建造，而不是来自深部。最主要的矿种是稀土元素，如大别山西段变质岩中的重稀土矿床，含矿岩石主要为交代二长浅粒岩和交代白云母钠长片麻岩。广东肇庆混合岩化稀土矿床产于条痕阴影混合岩中。矿体和变质岩具有几乎完全相同的稀土元素组成，表明成矿稀土元素来源于变质岩。

7．花岗岩类风化矿床

某些花岗岩类经过物理风化和化学风化，有用元素或矿物可以形成残坡积矿床或风化壳矿床。最引人注目的是我国南方特征的离子吸附型稀土矿床，矿床的显著特点是稀土元素以简单阳离子形式被风化作用形成的粘土矿物（埃洛石、高岭石等）吸附而富集成矿床。矿体主要产于全风化层的中上部。被风化的基岩为黑云母花岗岩、白云母花岗岩、花岗斑岩乃至流纹岩等。对风化壳不同部位的稀土分析表明，除 Ce 因其氧化过程中形成特殊的 Ce^{4+} 而与其他稀土元素分离外，在风化、吸附过程中稀土元素不发生选择性分馏，风化壳矿床基本保留了原岩的稀土组成。风化壳中的稀土元素主要来源于基岩中易被风化的稀土副矿物，如氟碳铈矿、硅铍钇矿等。风化壳的稀土组成（富轻稀土或富重稀土）主要取决于基岩。这些特点表明，风化作用是矿床形成的主要因素，而成矿物质来源于花岗岩基岩。

第二节 花岗质岩浆作用于周围地质体而产生的成矿作用

这一类成矿作用可以形成两种类型矿床，即改造矿床和叠加矿床。作者专门论述了这两种成矿作用，并称之为两种“被忽视了的成矿作用”。

随着金矿热潮在国际范围内的再度掀起，愈来愈多的研究成果说明在不少金矿床形成过程中，矿源岩（层）的存在起了十分关键的作用。在太古宇绿岩带型金矿、卡林型金矿、变质碎屑岩型金矿等重要金矿类型的成矿模式中，不同研究者都认为 Au 是在后期地质事件中从早已存在的矿源岩（层）中被活化出来的，热源及挥发分是重要因素，而矿源岩（层）附近的花岗质岩浆活动可以起这一双重作用。不同成分花岗岩类定位时的温度大致在 500～900℃之间，在定位时花岗岩类可释放大量 H_2O、CO_2、Cl、F、H_2S 等挥发分，这两种因素加在一起，对金的活化十分有利。Au 的改造成矿便是这一活化-运移-富集过程的概括。

当然，除花岗质岩浆外，还存在其他的地质活化剂，如火山岩浆、异常地温梯度 、某些构造活动等，但无疑，花岗岩类在活化剂中排在前列。

花岗质岩浆作用于其附近早已形成的矿床（常是沉积矿床）之上，引起后者在物质组成、结构构造上的重要变化，使原有的矿床面貌发生变化（可以是部分的变化）。这种作用可称之为叠加成矿，而形成的新矿床可称作叠加矿床。如湖南若干泥盆系宁乡式铁矿和震旦系江口组铁矿在受到中生代花岗质岩浆侵入作用影响时，在岩体附近数百米范围内，原有的沉积铁矿物，如菱铁矿、鲕绿泥石、赤铁矿等重结晶为磁铁矿，形成新的磁铁矿矿床。又如湖南棠甘山震旦系沉积碳酸盐相锰矿受到中生代花岗质岩浆侵入的影响，在近岩体一侧出现新的硫化锰-硅酸锰的矿物组合。这些都是花岗质岩浆叠加成矿的实例。

第三节 矿床实例

本节着重讨论过去讨论较少的成矿作用。

1．晚期花岗质岩浆-岩浆期后热液浸染型稀有金属矿床

这类矿床以 Ta、Nb、Be 等稀有金属矿床为典型，它们分布于华南若干中生代花岗岩中，几乎都与各期花岗岩的最晚期花岗岩株（或岩相）有关。大量研究表明，这种类型花岗岩具有与普通黑云母花岗岩明显不同的地质地球化学特征。

稀有金属花岗岩均为规模小的岩体，产出形态主要有岩株、岩钟、岩瘤、岩盖、岩舌等，出露面积不超过 $10km^2$，一般在 $1km^2$ 以下（表 8-3）。

表 8-3 华南某些含稀有金属矿床花岗岩的面积

岩体	赣宜	赣姜	赣海	赣葛	赣会	赣于	赣大	湘上	鄂幕	粤七	粤宝	湘香
面积(km^2)	<1	<1 (0.0136)	<1 (0.8)	0.1～0.5	2.8	0.17	0.22	<1	0.4～0.8	1	0.3	<1

含稀有金属矿床花岗岩往往具有明显的垂直分带，例如，宜春钽矿从岩体顶部钽矿体向下依次为：钽云母花岗岩→锂白云母富钠长石花岗岩→锂白云母钠长石花岗岩→二云母

钠长石花岗岩→黑云母花岗岩。

岩石分类上均属碱长花岗岩，造岩矿物以富含钠长石及浅色云母（铁锂云母、黑鳞云母、锂白云母、锂云母等）为特征。稀有金属主要以浸染状的副矿物（铌铁矿、铌钽铁矿、细晶石、锡石、绿柱石等）形式存在。其岩石化学特征是富硅、富碱（K_2O+Na_2O >8%），在钠长石花岗岩中，Na_2O 可达6%以上，明显高于 K_2O；富挥发分（特别是F），普遍存在黄玉、萤石等，有的岩体黄玉含量可达9%。

岩浆晚期-岩浆期后热液交代蚀变作用发育，如钠长石化、云英岩化等。

含稀有金属矿床花岗岩强烈富集某些不相容元素，如Nb、Ta、Be、Sn、Rb、Cs等，它们的含量为地壳花岗岩平均含量的几倍到十几倍。K/Rb比值一般为50左右，比地壳花岗岩平均值（167）低一到二倍。明显贫Cr、Ni、Co、Ti、V、Sr、Ba等，Sr、Ba含量仅相当于地壳花岗岩平均值的1/10。

在稀土元素组成上，含稀有金属矿床花岗岩与普通黑云母花岗岩不同，主要特点如下。

不同的含稀有金属矿床花岗岩的稀土元素总含量差异较大：富Ta花岗岩稀土总含量最低，一般在 100×10^{-6}以下，富矿体部分甚至在 10×10^{-6}左右；富Nb花岗岩稀土含量较高，一般高于 250×10^{-6}；富W、Sn花岗岩的居中，在 $100\times10^{-6}\sim250\times10^{-6}$之间。

矿化花岗岩从下部到顶部稀土含量往往呈数量级降低。相对富重稀土，$(La/Yb)_N$ 和LREE/HREE明显低于普通陆壳型花岗岩（$(La/Yb)_N\approx1$，LREE/HREE<5）。Eu强烈亏损，呈极显著的Eu负异常（$Eu/Eu^*<0.20$）。

上述稀土组成构成典型的"M"型稀土四分组分布曲线（图8-5），即每4个稀土元素（La-Ce-Pr-Nd、Pm-Sm-Eu-Gd、Gd-Tb-Dy-Ho、Er-Tm-Yb-Lu）组成一上凸曲线。这种特征的四分组效应明显偏离了传统的对数线性分布规则，为含稀有金属矿床花岗岩的特殊成因机制提供了依据。

上述特点表明，含稀有金属矿床花岗岩具有不同于普通黑云母花岗岩的形成机制：富碱和挥发分表明成岩母体的低温和富流体特征；亲石岩浆不相容元素的强烈富集表明熔体经历了高程度分离结晶或是低程度部分熔融过程；典型的稀土四分组效应一方面揭示了熔体的高程度演化（高程度分离结晶），更重要的是揭示了熔体-流体共存体系特征。稀土四分组效应首先是在实验室内的液-液萃取体系中发现的（Nugent，1970），液-液萃取过程中由于形成稀土络合物而使镧系收缩所产生的稀土化合物的各种性质不再是原子序数的平滑函数，而是按络合物形成自由能、单位晶胞体积等参数形成四分组效应。增田彰正于1979年首次报道了在自然界海水和磷酸盐中四分组效应的存在（Masuda等，1979）。1987年，我们在与增田彰正的合作研究中进一步在含稀有金属矿床花岗岩中发现典型的四分组效应，并根据四分组效应的形态命名为"M"型。含稀有金属矿床花岗岩的"M"型稀土四分组效应反映了该类型矿床形成过程中熔体-流体的共存现象以及晚期流体进一步对已结晶固相的交代作用。

包裹体观测提供了上述特殊体系的证据。Наумов（1977）在翁戈岩的黄玉中发现了熔融包裹体。我国在含稀有金属矿床花岗岩中也相继发现熔融包裹体及熔融体、流体和气相共存的包裹体，这些玻璃包裹体的熔融温度为520～600℃。夏卫华等（1989）还在包裹体中发现锡石、铌钽铁矿（?）等矿物。这些资料表明，含稀有金属矿床花岗岩是一种

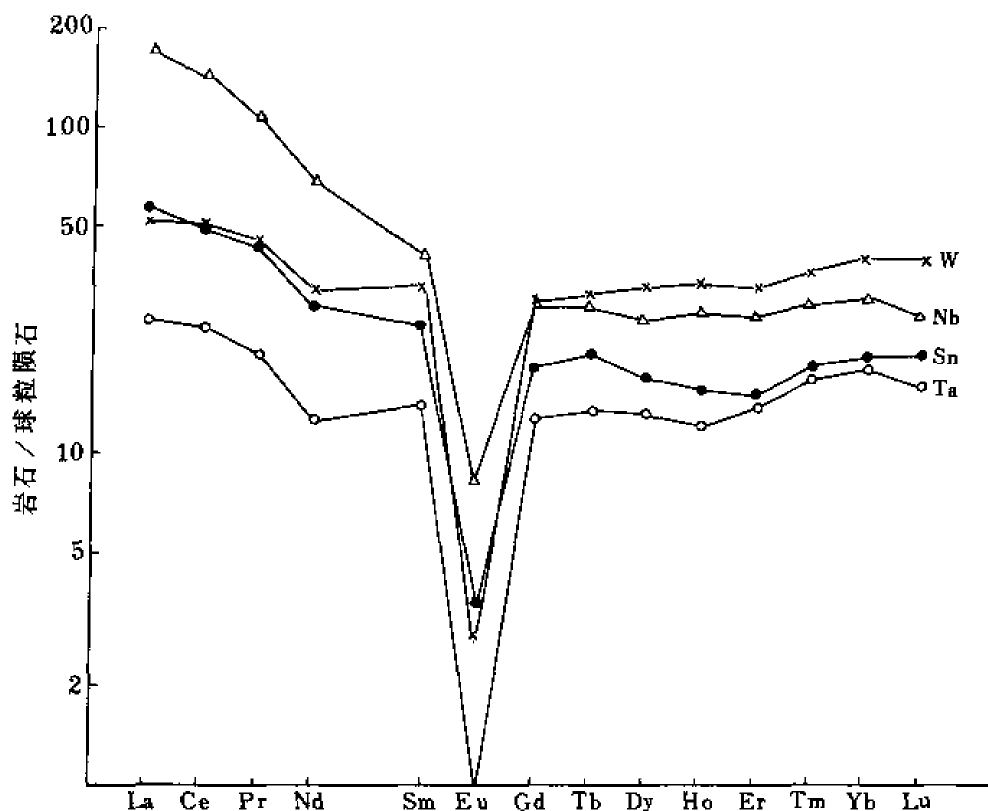


图 8-5 稀有金属花岗岩的稀土组成

熔体-流体-气相共存的特殊低温岩浆体系。

实验岩石学表明，水在硅酸盐熔体中的溶解度首先决定于碱的含量，即当熔体富含碱而且铝含量不高时，水可连续不断地溶于熔体中，促使岩浆连续不断地向热水溶液转变。Глюк 等（1973、1980）对花岗岩-H_2O-MeF 体系（1×10^8Pa，550～820℃）的实验研究表明，钾长石、钠长石、黄玉、石英、锂云母等在一定条件下可以共生，而这正是稀有金属花岗岩的典型矿物组合。

综上所述不难看出，含稀有金属矿床花岗岩源于一种特殊的岩浆，这种岩浆是陆壳重熔花岗质岩浆和 A 型花岗岩浆高程度演化的产物；碱金属和挥发分的高度富集使得这种岩浆成为熔体、流体（包括气相）共存的低温体系，富含 Ta、Nb、W、Sn、Rb、Cs、Li 等亲湿岩浆元素，它们主要与碱金属和挥发分形成络合物而易于迁移；在熔体向流体连续演化过程中发生交代作用（钠长石化、云英岩化），为稀有金属的富集成矿提供了有利条件。

根据上述成矿过程，赵振华等（1983）[1] 曾提出了用分离结晶-富挥发分流体交代复合成因模型，用来描述稀有金属花岗岩的形成机理，并根据稀土元素组成资料进行了模型的定量计算。计算过程中所采用的定量表达式为：

[1] 赵振华等，1983，稀有金属花岗岩的稀土组成——兼论花岗岩稀有金属矿化的定量模型，第三届全国矿床会议论文摘要。

$$C_1^i = C_0^i \cdot F^{D^i-1}\ (1 - \frac{x_f}{x_m} \cdot K_D^i)^n$$

式中，C_0^i 为花岗岩浆中微量元素 i 的初始浓度，C_1^i 为高程度分离结晶后（80%～90%）残余熔体中微量元素 i 的浓度，x_f、x_m 为流体与熔体的相对比例，K_D^i 为 i 在流体中与熔体间的分配系数，n 为流体与熔体作用的次数。

计算表明，经高程度分离结晶后（$F=0.10\sim0.20$）的残余熔体，在流体/熔体比例小于 0.50 及 n 为 100 的条件下，可以形成常见的稀有金属花岗岩。钽花岗岩形成过程中流体/熔体比例较高，可能在 0.5～1.0 之间。

2．花岗岩类改造热液矿床

（1）花岗岩型铀矿床　华南花岗岩型铀矿床产于黑云母花岗岩体内。此种花岗岩铀含量一般较高，为 $10\times10^{-6}\sim40\times10^{-6}$，铀以浸染状微晶沥青铀矿（或少量以裂隙充填）形式存在。但铀矿体在构造上明显受裂隙带控制，以硅化带形式产出。矿石由细粒沥青铀矿和含黄铁矿、赤铁矿和萤石的隐晶质石英组成。

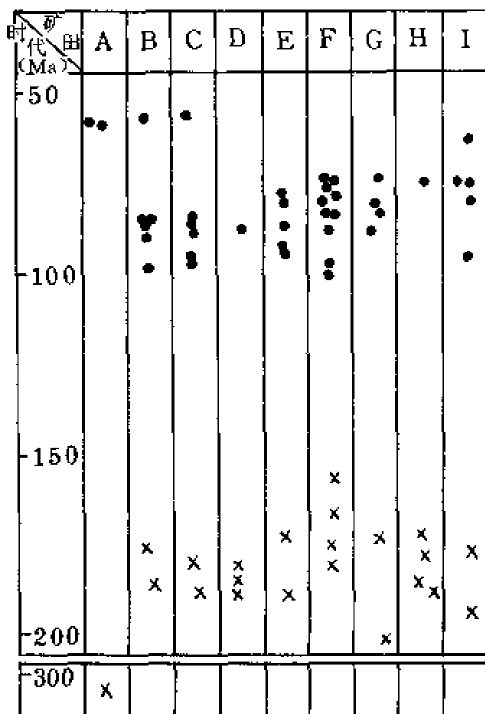


图 8-6　铀矿床成矿年龄与岩体年龄对比图

·—成矿年龄；×—岩体年龄

成矿岩体主要为侏罗纪花岗岩，少数较老。一个显著特点是花岗岩成岩年龄与铀矿化年龄相差很大，铀矿成矿年龄多是晚白垩世—老第三纪，成岩与成矿的时差多在 100Ma 年左右，有的甚至达 700Ma 之久（图 8-6）。

含铀花岗岩的另一特点是岩体多呈岩基产出，大的花岗岩岩基为铀矿的形成提供了丰富的铀源。

花岗岩型铀矿床曾一度被认为是花岗岩浆结晶分异的产物，但上述花岗岩成岩与铀矿床形成年龄之间的巨大“时差”使人们更相信后期热液淋滤成因说。在我国南方，铀的大规模淋滤和重新富集作用发生在影响整个中国东部的燕山运动晚期或之后。实践表明，产铀岩体新鲜岩石的铀浸出率比非采铀岩体明显高，分散的浸染状晶质铀矿很容易被热液活化。因此，大的花岗岩基可为铀矿床的形成提供丰富的铀源。

李跃菘等（1985）对华南某铀矿的铅同位素组成所作的系统分析结果表明，沿矿体走向采集的花岗岩样品的铅同位素组成点在 $^{207}Pb/^{204}Pb$-$^{206}Pb/^{204}Pb$ 图中分布分散，不能构成等时线，反映该铀铅同位素体系在演化过程中有过大的变动，主要是铀的丢失。根据花岗岩中现今测定的放射成因铅应是丢失前的铀及丢失后剩余铀两部分经衰变而形成的这一点，可以计算出该花岗岩平均铀丢失率（为 78%），如果按矿区花岗岩铀平均含量为 7×10^{-6} 计算，原始铀含量应为 31.8×10^{-6}。不难看出，花岗岩中铀被淋滤、活化转移的铀是非常可观的。

王联魁等（1987）对华南花岗岩型铀矿近矿蚀变粘土矿物氢、氧同位素进行了分析，结果是 $\delta^{18}O$ 值为 6.22‰～7.24‰，δD 值为 -60‰～-72‰，计算的成矿热液的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值为 3.05‰～-3.07‰，δD_{H_2O} 值为 -20.2‰～-37.5‰，表明华南花岗岩铀矿的成矿溶液不属岩浆水或变质水，主要是大气降水。

（2）邯邢式铁矿床 邯邢式铁矿床是花岗岩类改造热液矿床的另一实例。这种类型铁矿床广泛分布在华北地台中南部，包括河北、河南、山东、山西、安徽、江苏等地。铁矿体主要分布在中生代闪长岩、辉石闪长岩或二长闪长岩岩株与奥陶纪白云岩的接触带，白云岩中常含石膏和食盐假晶。铁矿体与花岗岩类的钠长石化有密切的空间关系（沈保丰，1977）：首先，矿体的大小与钠长石化的规模呈正比；第二，从未蚀变花岗岩体到矿体可观察到从新鲜闪长岩→弱钠长石化闪长岩→强钠长石化闪长岩→含透辉石和阳起石的钠长岩→铁矿体→透辉石夕卡岩和结晶白云岩的剖面。

这种空间展布特征表明，随着钠长石化的进行，铁从闪长岩中被淋出，使暗色闪长岩退色，同时密度和磁化率均降低，形成明显的蚀变退色带。蚀变岩带在空间上的展布与铁矿体产状大体协调一致。碱交代作用愈强烈，铁矿规模愈大。

矿石中广泛分布的黄铁矿的硫同位素组成（$\delta^{34}S$）为高正值（表 8-4），这种特点与岩浆热液矿床明显不同。赋矿的奥陶纪地层中石膏的存在表明交代溶液与奥陶纪含盐的白云岩密切相关。

表 8-4 邯邢式铁矿床黄铁矿硫同位素组成[①]

矿　床	$\delta^{34}S$（‰）	矿　床	$\delta^{34}S$（‰）
东郝庄	18.65～19.28	北洺河	13.7～16.4
小屯桥	14.3	二郎靴	16.46～17.58
西蒡村	16.58～17.44	石板坡	16.8
中关	14.6	团城	6.6
矿山	16.6	符山（一矿）	7.21～14.99
		符山（四矿）	8～23.7
尖山	17.55～19.07	凤凰山	13.26～16.89

①据任富根，邯邢式层控铁矿床主要特征。

在矿体和近矿蚀变围岩中经常发现大量含 F、Cl、OH 等挥发分的矿物，表明挥发分以及广泛发育的碱交代作用共同对 Fe 从花岗岩体中的“萃取”、淋滤、搬运和富集起了重要作用。据沈保丰资料，闪长岩在钠长石化过程中析出了 65% 的 Fe。Cl 对 Fe 的搬运能力最强，实验表明，无论在熔融状态，还是在水热条件下，NaCl 均能从岩石中“萃取”较多的 Fe。Рябциков 等（1974）在温度为 600～800℃、压力为 2×10^8Pa 的条件下研究了 Cl、Fe、Zn、Na、K、Ca 等在气热相与酸性硅酸盐熔体及某些花岗岩矿物之间的分配，结果表明，在超临界高温条件下 Fe 以 $FeCl_2$ 形式从含铁矿物及含铁熔体中分配到气相中。王玉荣等（1981）对碱交代与铁矿形成的地球化学机理进行了实验研究，即使 NaCl 溶液与闪长玢岩进行反应（300～550℃，填充度 50%）。实验结果表明，随温度和 NaCl 浓度的增加，Fe 在溶液中的含量增加；以氯化物形式迁移的 Fe 与碳酸盐围岩和膏盐层反应时形成磁铁矿，同时使硫酸盐的硫还原为 S^{2-}，形成黄铁矿。

3．花岗岩类岩浆作用于周围地质体而形成的改造矿床

（1）*金厂峪金矿* 金厂峪金矿位于河北省东部，矿体呈脉状和网脉状产于太古宙迁西群斜长角闪岩中。区内中生代强烈的岩浆活动形成了8个花岗岩体，面积约100km^2，其中青山口黑云母花岗岩距金矿田最近（图8-7）。

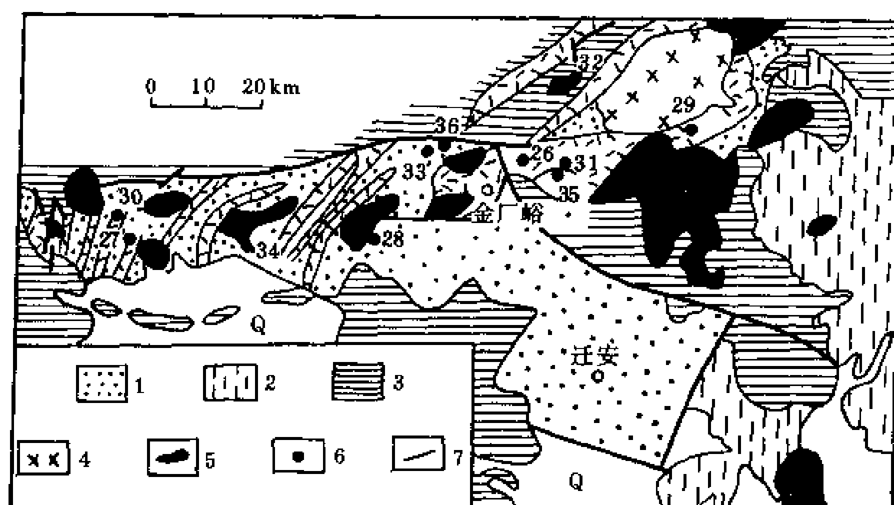


图 8-7 河北东部金矿床分布图

（据林尔为，1985）

1—太古宙麻粒岩；2—太古宙角闪岩；3—震旦纪沉积盖层；4—吕梁期花岗岩；5—燕山期花岗岩；6—金矿床及其编号；7—断层

区内90%以上的金矿化发生在斜长角闪岩中，花岗岩和斜长角闪岩的金含量分别为4.5×10^{-9}和3.1×10^{-9}，与地壳花岗岩平均值相近。

矿石和斜长角闪岩的铅同位素组成列于表8-5中。斜长角闪岩全岩Pb-Pb等时线年龄

表 8-5 金厂峪金矿床 Pb 同位素组成（林尔为，1985）

样品	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
钾长石（5）	14.456～16.089	14.880～15.229	34.446～36.052
钠长石	15.997	15.248	35.879
全岩	14.979～15.666	15.020～15.040	34.921～35.202
矿石			
黄铁矿（13）	15.740～16.057	15.198～15.308	35.669～36.026
方铅矿	15.461～16.001	15.161～15.312	35.248～36.039

注：表中括号内数字为样品数。

为3268Ma，金矿石中方铅矿和黄铁矿的Pb同位素组成的两阶段年龄为3334Ma，与迁西群变质年龄一致。花岗岩和蚀变岩（绢云母）的年龄分别为195.6Ma和197Ma（K-Ar法）。

上述资料表明，矿体中的Pb为古老Pb，来源于围岩——斜长角闪岩。花岗岩浆的侵入使变质岩中的金发生活化转移，形成金矿化或矿床。根据蚀变围岩和花岗岩之间年龄的一致性以及氧同位素组成特征（显示区内形成金矿脉的成矿流体是岩浆水和大气降水的混合），可以认为花岗岩浆在成矿过程中只提供热能而未提供成矿物质——金。

(2) *大湾夕卡岩型铅锌矿床* 大湾矿床位于北京西部，是一与中生代晚期次火山流纹斑岩岩株有关的斑岩钼矿床。流纹斑岩年龄为105Ma（K-Ar法），小于附近的中粒—细粒花岗岩的（125Ma、K-Ar法）。在流纹斑岩与元古宙高峪庄组白云质灰岩接触带形成了具有Zn-Fe矿化的钙镁质夕卡岩。一般情况下夕卡岩型Pb、Zn等矿床被认为与花岗岩类有关，但详细的矿物学和同位素组成研究（涂勘，1985）排除了本区花岗岩类提供成矿物质的可能。

大湾矿床中方铅矿的Pb同位素组成非常均一（表8-6），表明属普通单阶段铅，模式年龄为1300±100Ma。

表8-6 大湾矿床中方铅矿的Pb同位素组成①

$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
16.093	14.956	36.025
16.124	14.999	36.276
16.079	14.984	36.009
平均 16.099	平均 14.980	平均 36.103

①涂勘，1985，大湾矿床的地质地球化学（硕士论文）。

主要矿石矿物为闪锌矿，分暗色和浅色两种类型。暗色闪锌矿含锰高达21.4%，这在闪锌矿中是非常特殊的。矿床中与高Mn闪锌矿密切共生的有少量硫锰矿，这在夕卡岩矿床中是少见的。

含锰高的硫化物矿物集合体以及由方铅矿给出的元古宙模式年龄表明，本区成矿元素至少有一部分为非岩浆来源。如果方铅矿来源于花岗岩，那么它应具有中生代年龄。大湾方铅矿的元古宙年龄与赋矿的高峪庄组的以及在高峪庄组中产出的层状Pb-Zn、黄铁矿矿床中的方铅矿的模式年龄是一致的（冯钟燕等，1985）。中生代花岗岩浆的侵入使元古宙地层中呈分散态的Pb富集成矿。

大湾夕卡岩矿石中富锰硫化物的形成可能与高峪庄组白云质灰岩的Mn含量高及花岗岩岩浆的侵入形成夕卡岩有关。白云质灰岩中的MnO_2含量一般为0.3%～1.4%，是地壳中的平均含量的几倍到几十倍。

综上所述，可以认为大湾矿床中的成矿元素Pb、Mn，可能还有Zn，主要来自高峪庄组白云岩。中生代花岗岩类岩浆只是作为一种热源使沉积岩中分散的成矿元素活化、富集而形成矿床。

4．花岗岩类岩浆作用于已存在矿床而形成的叠加矿床

湖南棠甘山硫化物-硅酸盐-碳酸盐锰矿床属这类矿床。棠甘山锰矿床赋存于震旦纪冰碛层夹层中，矿床东北部与沩山复式花岗岩体毗邻。岩体东部的望湘二云母二长花岗岩同位素年龄为100～186Ma（K-Ar法）。棠甘山锰矿床以其特征的矿石矿物成分区别于同时代的锰矿。湘中震旦纪锰矿床是沉积作用形成的，原生矿石矿物为锰的碳酸盐。但棠甘山矿床含有较大量的锰的硫化物（主要是硫锰矿MnS，还有方硫锰矿MnS_2），有时在矿石中的含量可达三分之一，这在锰的沉积矿床中从未报道过。此外，还出现了锰的硅酸盐矿物，如含锰石榴子石、含锰角闪石等。

这种特殊的锰矿物组合主要是由于受燕山期花岗岩浆的侵入而形成的。矿区的锰硫化

物和锰硅酸盐仅出现于矿床东部靠近花岗岩处，硫化物常呈细脉状穿插于菱锰矿石中。锰的碳酸盐也发生了重结晶，但在矿床西部，矿石仍保持沉积特征。

在地球表面水体沉积环境中，硫锰矿的稳定区很小，在正常海相沉积作用过程中是不易形成的，因而在锰矿床中只有矿物学意义，不可能形成工业意义的堆积。锰化合物稳定性图解可清楚地证明这一特点（图 8-8）。

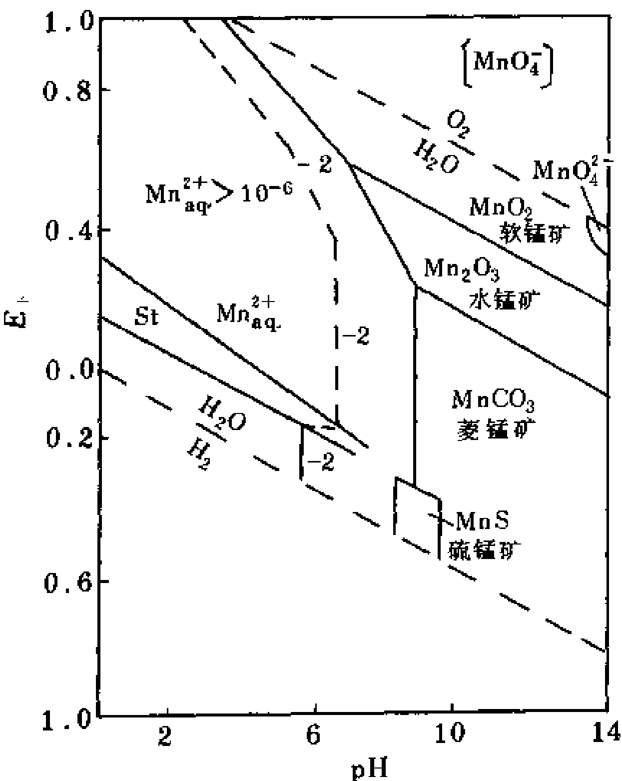


图 8-8　25℃及 10^5Pa 时水中某些锰化合物的稳定性

矿物的硫同位素组成提供了硫来源的证据（表 8-7）。硫锰矿、方硫锰矿的 $\delta^{34}S$ 具有非常高的正值，沉积锰矿石中的黄铁矿也具有相似特点，表明硫锰矿和方硫锰矿中的硫可能来源于黄铁矿。随着锰矿床的演化，重硫有逐渐减少的趋势，早期黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 为 34.32‰，晚期硫锰矿的为 29.40‰，最晚期方硫锰矿的为 25.065‰。

表 8-7　棠甘山锰矿床硫同位素组成（据张宝贵，1982）

矿　物	$\delta^{34}S$（‰）范围	$\delta^{34}S$（‰）平均值
黄铁矿（7）	33.95～34.56	34.32
（1）	31.85	31.85
硫锰矿（3）	26.82～31.85	29.40
方硫锰矿（2）	24.89～25.24	25.07

注：括弧内数字为样品数。

矿体中特征的矿物组合也提供了矿床成因的证据。据张宝贵等的资料（1982），棠甘山锰矿具有下述矿物组合：①硫锰矿-方硫锰矿-锰白云石-含锰角闪石-红钛锰石；②锰铝

榴石-含锰方解石-黄铁矿-红钛锰石；③菱锰矿-含锰方解石-黄铁矿-锰白云石。

不难看出，在矿物组合中黄铁矿与锰硫化物（硫锰矿、方硫锰矿）是相互排斥的。这种趋势表明硫锰矿和方硫锰矿中的部分硫来自黄铁矿，反应式为：



$$MnCO_3 + FeS \rightleftharpoons MnS + FeCO_3$$

菱锰矿 磁黄铁矿 硫锰矿 菱铁矿

花岗岩浆的侵入使沉积锰矿中的元素发生重新组合：菱锰矿或含锰白云石中的锰与黄铁矿中的硫结合，形成锰的硫化物。在这一转化中，硫同位素只有轻度分馏，基本保留了黄铁矿中的硫同位素比值。

这个矿床实例表明，在棠甘山矿床形成过程中，花岗岩只是作为热源，使原来沉积矿床中的矿物发生重结晶，或某些组分分解、组合形成新的矿物，花岗岩浆并没有提供新的成矿物质。

5．花岗岩类岩浆本身的成矿作用及周围地质体成矿作用的复合产物——大厂锡多金属矿床

长期以来，大厂锡多金属矿床一直被认为是与白垩纪黑云母花岗岩有关的典型的岩浆期后热液型锡石硫化物矿床。涂光炽（1987）对大厂矿床提出了多来源、多成因成矿的观点。近年来获得的大量地质、地球化学资料提供了更多的证据，说明大厂多金属矿床是花岗岩类岩浆本身的成矿作用与周围地质体成矿作用的复合产物。

对矿区内笼箱盖黑云母花岗岩的成矿元素分析表明，它富含 Sn、W、Cu、Pb、Zn，贫 Sb、Hg。这种特点表明，本区 Sn、Cu、W 和部分 Pb、Zn 的成矿物质来源于区内笼箱盖花岗岩，花岗岩浆的侵入形成了拉么夕卡岩型铜锌矿床，也提供了锡石硫化物矿床中的 Sn。硫同位素组成研究提供了花岗岩成矿作用的依据。

对大厂矿床的成因研究除花岗岩以外，还必须同时考虑整个区域的成矿背景。

大厂锡石硫化物矿床产于中、上泥盆统碳酸盐建造中（包括条带和扁豆状灰岩、礁灰岩、硅页岩、钙质泥岩等）。在大厂周围百公里范围内，泥盆纪碳酸盐建造内产出一大套铅锌、锑、黄铁矿、汞、雄黄-雌黄、铀、钼、镍等矿床，这些矿床附近未见花岗岩出露。

对远离矿区笼箱盖花岗岩的南丹-罗富泥盆系剖面进行的成矿元素分析表明（赵振华，1983），Hg、As、Sb、Pb 等的含量为地壳沉积岩克拉克值的数倍到数十倍（Hg 1.4 倍、As 10 倍、Sb 6 倍、Pb 2.6 倍），而 Sn、Cu、Mn 等则低于克拉克值。这表明泥盆纪地层提供了较充足的成矿物质来源。有时，这些元素中的某些元素组成多元素矿床，即使在单一元素矿床中，也常含微量的上述元素，提供了上述成矿物质来自地层的充分证据。

与国内外锡石硫化物矿床比较，大厂矿床含大量 Sb，主要赋存于脆硫锑铅矿等硫盐矿物中，而其他锡石硫化物矿床，如云南个旧、澳大利亚的 Renison Bell，则很少含或不含 Sb。笼箱盖花岗岩基本不含 Sb，而区内地层中出现众多锑矿床且 Sb 本底高。这些特点表明，大厂矿床中的 Sb 应主要来源于地层。大厂矿床毒砂含量高，As 也应主要来源于地层。

大厂矿田矿石所含主要元素除上述 Pb、Zn、Sb、As 外，增加了 Sn、Cu、W，后者在矿田周围泥盆纪地层的沉积-改造型矿床中一概不出现。

大厂矿田的矿物硫同位素组成以及由大本模式计算的成矿溶液总硫同位素组成见图8-9。可以看出，大厂矿田的硫同位素组成可明显分为三部分：靠近花岗岩体的拉么夕卡岩

型铜锌矿床 $\delta^{34}S$ 值近于零值，表明硫主要来源于花岗岩；长坡矿区硫同位素组成为高负值，四个成矿阶段成矿溶液的 $\delta^{34}S_{\Sigma S}$值基本一致，峰值－7.0‰～－6.5‰，表明硫主要来源于围岩地层中的还原硫（黄铁矿）；巴力-龙头山矿区 $\delta^{34}S$ 值为高正值（峰值在10‰左右），反映硫来源于地层中氧化态硫（硫酸盐）。从矿区各成矿阶段的硫逸度图可以看出，从早到晚硫的作用不断加强，表明成矿过程中硫的供给是在开放体系中进行的。上述硫同位素组成特征提供了大厂矿田硫的多来源证据：主要由沉积岩提供硫，有的为还原型硫源（长坡、大福楼），有的为氧化型硫源（巴力-龙头山和茶山）；另一硫源则为花岗岩。

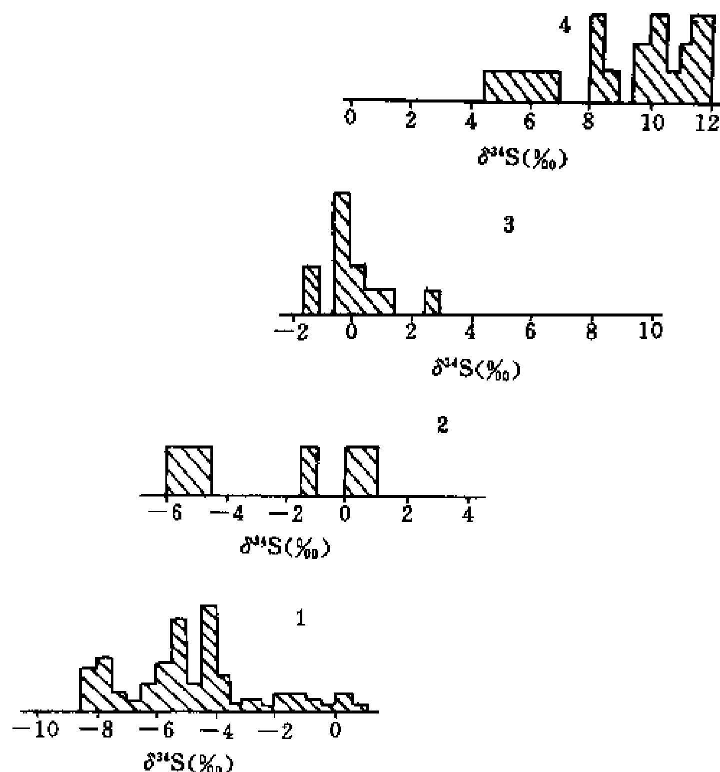


图 8-9 大厂矿田硫同位素组成频率分布图

（据张哲儒等，1987）

1—长坡矿区；2—拉么矿区；3—大福楼矿区；4—巴力-龙头山矿区

大厂矿田内各类型矿床均明显受构造控制，主要产于背斜或倒转背斜轴部或邻近轴部的断裂中，这些构造主要是燕山运动的产物。

根据上述，可用如下三阶段模式描述大厂矿田的形成过程。

（1）泥盆纪时，桂北地区伴随膏盐层和有机质的堆积、硅质岩和碳酸盐岩的形成，沉积了 Pb、Zn、As、Sb、Hg 等元素含量高的地层，形成了这些元素的高丰度背景和矿床。这些元素均可能来自深处，由热泉、深部环流通过断裂带到海水中，形成热水沉积矿床。

（2）燕山运动时，本区上古生代和三叠纪地层受到挤压，形成与南丹-河池大断裂大致平行的一系列 NWW 向背向斜和断裂，也有 NNE 的衍生断裂。随着褶皱和断裂的形成，由于 Pb、Zn、As、Sb、Hg、U 等元素的活泼性，它们从高丰度地层中转移到背斜轴部或断裂中形成矿床。

(3) 几乎与 (2) 同时或稍后，沿着某些背斜轴部黑云母花岗岩浆侵位于一个已形成的 Pb、Zn、Sb、Hg、As 层控矿床之中。花岗质岩浆热液带来了 Cu、Sn、W，还有部分 Pb、Zn、As 等，叠加在原来的层控矿床之上，并同时形成了拉么等夕卡岩型矿床。花岗岩是 Sn 的主要供给源，但部分 Sn 可能来自地层，泥盆纪热水沉积带来了一定量的 Sn (鲁观清，1987)❶。

因此，大厂锡石硫化物矿床受地层岩性、花岗岩和背斜、断裂三重因素的控制。地层和岩性是指成矿元素本底较高，富有机质和膏盐层的泥盆纪碳酸盐建造。花岗岩一般是高硅 (SiO_2>70%)、铝过饱和、富碱、富挥发分和 W、Sn、Nb、Ta 等微量元素的壳源黑云母花岗岩，它们一般时代较新，呈岩株产出。

国内外的一些大型锡石硫化物矿床，特别是多金属的锡石硫化物矿床，也同样受上述三种因素控制，如个旧锡石硫化物矿床赋存于三叠纪富膏盐层碳酸盐建造中，受背斜和壳源黑云母花岗岩制约。因此，一些大型锡石硫化物矿床有类似的成矿机制和找矿标志。

第四节 与花岗岩有关的矿床的水平分带问题 ——双重因素成因说的重申

半个世纪以来，矿床水平分带问题是矿床学家们感兴趣的问题之一。苏联在 1974 年出版了矿床水平分带的专集，Rundguist (1982) 专门论述了与酸性岩浆有关的矿床水平分带。我国华南中、上泥盆世碳酸盐地层中常形成围绕花岗岩体的完整的矿床水平分带，如广西大厂，湖南东坡、香花岭，广东一六等。以一六地区为例，区内出露宝山中细粒斑状黑云母花岗岩岩株 ($0.3km^2$)，北缘为中细粒白云母花岗岩，由岩体向外围泥盆纪地层形成了较完整的矿床水平分带：黑云母花岗岩富含稀土元素；白云母花岗岩中产出 Nb、Ta 矿床；靠近岩体分布有几十条花岗伟晶岩脉，其中 Nb、Ta、Li、Rb 具有工业意义。在岩体东南分布有锡石石英脉、黑钨矿石英脉，含白钨矿夕卡岩及毒砂多金属矿床；Pb-Zn-黄铁矿矿床分布于远离花岗岩的地段；Sb-Hg 矿点分布较广，它们远离宝山花岗岩体，在最外圈，呈半环状分布。区内上泥盆统中出现多处放射性异常，U 含量高于 1000×10^{-6}。上述矿床水平分带见图 8-10。

在东坡矿田，围绕千里山黑云母花岗岩也出现类似的矿床水平分带。近岩体东南侧分布 W-Sn-Mo-Bi 矿床；岩体西南侧向外依此出现 W-Sn 多金属矿床、W-Sn-Pb-Zn 矿床及 W-Sn 矿床。这些矿床分布靠近花岗岩体，形成矿床水平分带的内圈。离岩体稍远，在泥盆纪地层中分布有 Pb-Zn 矿床、Fe-Mn-Pb-Zn 矿床 (共有九处)，这些矿床构成水平分带的中圈。外圈则更远离岩体，分布有 Sb-Hg 矿床。

综上所述，围绕花岗岩的矿床水平分带的成矿元素组合可概括为：Nb-Ta (REE) → W-Sn-Mo-Bi→As-Pb-Zn→Sb-Hg→U。

形成矿床水平分带区的花岗岩具有如下共同特征。

(1) 花岗岩均以岩株形式产出，面积一般在 $10km^2$ 左右或以下，大岩基周围一般不形成完整的矿床水平分带。这些花岗岩多属燕山期产物，并具多期次活动的特点，如千里

❶ 鲁观清，1987，晚泥盆世丹池盆地沉积学及沉积地球化学研究 (硕士论文)。

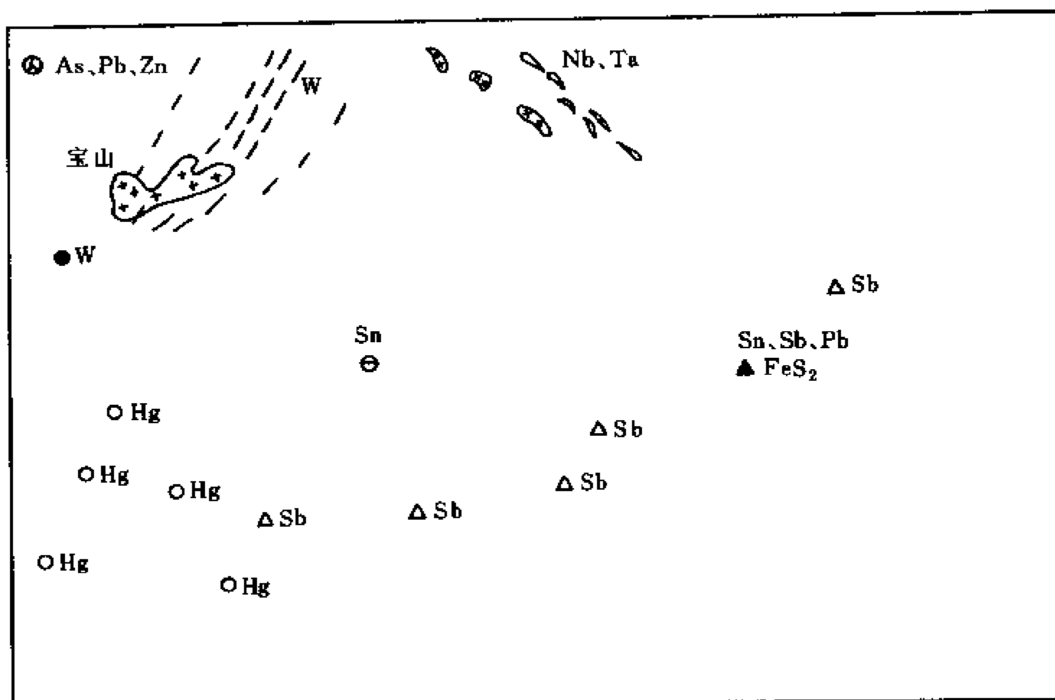


图 8-10 广东一六地区矿床水平分带示意图

山花岗岩可划分出 4 期，一六的宝山花岗岩可划分为两期，香花岭的癞子岭花岗岩可划分出 4 期。

(2) 在岩石化学上富硅、碱和挥发分，属钾长或碱长花岗岩，钠长石化、云英岩化等交代蚀变作用较发育。

(3) W、Sn、Nb、Ta、Be 等元素含量较高，一般是地壳花岗岩平均值的几倍到几十倍，甚至高达 100 倍（W 可达 100 倍，Sn 达 90 倍）。As 含量也较高。但 Pb、Zn、Sb、Hg 含量一般较低，接近甚至低于地壳花岗岩平均值，如 Zn 为 0.3～1.1 倍，Hg 为 0.03～0.7 倍。Sb 的含量多在分析检测限以下（$<1\times10^{-6}$）。

(4) 具有特殊的稀土分布模式，与普通黑云母花岗岩明显不同，特点是：相对富重稀土，$(La/Yb)_N\approx1$；Eu 强烈亏损，$Eu/Eu^*\leqslant0.20$，构成近水平的“V”形曲线。

矿床水平分带区围岩地层具有如下特征。

(1) 华南地区完整的矿床水平分带只是在花岗岩浆侵入到泥盆纪或下石炭世碳酸盐地层时才能形成，如果是碎屑岩地层，或其他时代碳酸盐地层则一般不形成完整的水平分带。

(2) 含矿围岩一般为不纯的灰岩（如泥质灰岩、条带状灰岩、白云岩、泥质钙质白云岩等）。

(3) 富含有机质，Pb、Zn、As、Sb、Hg 等元素含量高。在中、上泥盆世地层中，一般均相当于同类岩石克拉克值的 2～5 倍，有的甚至达几十倍。相反，地层中 Nb、Ta、W、Sn 等的含量一般较低，近于或低于地壳碳酸盐平均值。

著名矿床学家 W·H·艾孟斯于 1936 年在阐述矿床分带的著作中把矿床从地表向下直

到岩基顶部共划分为十六个带，这种分带的次序性是由于溶液向远离岩浆源的方向运移时温度和压力逐渐降低，导致其中的矿质依次沉淀所造成的。成矿溶液是一次性从岩基中分出的。因此，这种分带基本上是由温度控制的。后来，为解释矿床的水平分带又相继提出了“脉动说”、“沉淀分带说”。前者认为，矿床的水平分带是由于不同性质的含矿溶液多次陆续上升而形成的；后者则认为是在一个成矿阶段中成矿物质按一定顺序从成矿溶液中沉淀出来而形成的。显然，这些理论或认识的共同特点是，它们只是单纯从花岗岩本身出发寻找造成矿床水平分带的原因；花岗岩浆的侵入不仅提供了矿床水平分带的成矿物质，而且造成了由岩体向围岩温度逐渐降低的温度梯度场。

通过对上述典型矿床水平分带的分析，不难看出，单一的花岗岩形成矿床水平分带说难以解释以下事实。第一，矿床水平分带区的花岗岩富含 Nb、Ta、W、Sn、Be 等，可作为这些元素矿床的成矿物质源，但 Hg、Sb、As 等元素含量低，明显低于地壳花岗岩平均值，Pb、Zn 含量也低于或近于花岗岩平均值。因此，很难将花岗岩作为这些元素矿床的成矿物质源。第二，在华南，完整的矿床水平分带只出现在泥盆纪和早石炭世碳酸盐地层中，奥陶纪、中晚石炭世、二叠纪和三叠纪碳酸盐或碎屑岩地层中则不形成完整的矿床水平分带。泥盆纪和早石炭世碳酸盐岩石明显富集 Hg、Sb、As、U 和 Pb、Zn，而其他时代地层中这些元素含量较低，明显说明泥盆纪和早石炭世地层是这些元素成矿的重要矿源层。

综上所述，作者在 1986 年提出了矿床水平分带的双重因素成因说（two-fold genetic model）：一是花岗岩，提供内带矿床的成矿物质 W、Sn、Nb、Ta、Be 及部分 Pb、Zn、As 和外带成矿的热量和挥发分；二是围岩地层，提供外带成矿物质 Pb、Zn、As、Sb、Hg、U 等并为成矿物质沉淀提供有利的物理、化学条件。

根据双重因素成因模型，矿床水平分带的形成机理可概括为以下几点。

(1) 富硅、碱和挥发分以及富重稀土、Eu 强烈亏损的特征表明矿床水平分带区的花岗岩是花岗岩浆高度分异演化的产物，其中富集 Nb、Ta、W、Sn、Be 等强不相容元素和挥发分。岩浆为矿床内带的形成提供了成矿物质，也为地层中活泼元素的迁移提供了挥发分和热源。

(2) 围岩地层中 Pb、Zn、Sb、As、Hg 等成矿元素的高含量是形成矿床水平分带外带的先决条件。泥盆纪地层不仅是容矿的空间，而且是成矿物质的来源。这种地层的分布控制了矿床水平分带的展布，并提供了亲硫元素沉淀成矿的有利介质条件（碳酸盐化学性质活泼，易形成碱性环境；富含有机质易形成还原环境）。

(3) 硫、氧、氢同位素数据及微量元素含量资料提供了双重因素成因模式的地球化学依据。如东坡矿田，内带夕卡岩矿床中 21 个硫化物（辉钼矿 14、黄铜矿 2、黄铁矿 5）样的 $\delta^{34}S$ 值为 4.8‰～7.85‰，呈明显塔式分布，表明硫来源受单一的花岗岩控制。但远离岩体的分布于地层中的铅锌矿床硫同位素组成变化范围大，并出现较多负值：22 个方铅矿样的 $\delta^{34}S$ 值为 6.7‰～－10.93‰，平均值为－2.02‰；16 个闪锌矿的 $\delta^{34}S$ 值为 9.87‰～－5.04‰，平均值为 4.93‰。这表明地层是矿床中硫的重要来源。

对东坡矿田矿物包裹体成分的分析表明（黄伟琳，1988），成矿流体体系有三种，即花岗岩浆分异出的中等盐度的 $NaCl-KCl-H_2O$ 体系，与接触交代作用有关的高盐度富 Ca 的 $CaCl_2-NaCl-KCl-H_2O$ 体系，富 CO_2、H_2S 的低盐度不混溶 $NaCl-CO_2-H_2S$ $(-CH_4)$ $-H_2O$

体系。第一、二种体系与花岗岩浆分异有关，第三种体系则是第一、二种体系与大气降水混合的产物。包裹体的氧同位素组成计算结果表明，成矿流体的氧同位素组成（$\delta^{18}O$ 值）从岩浆水的 8.3‰→早期夕卡岩的 8.3‰～10.2‰→Be-W-Sn 阶段的 5.0‰～8.3‰→Mo-Bi-Cu 阶段的 0～7.0‰→Cu-Pb-Zn-Sb 阶段的 0～－8.0‰→黄铁矿阶段的－8.5‰（图 8-11）。

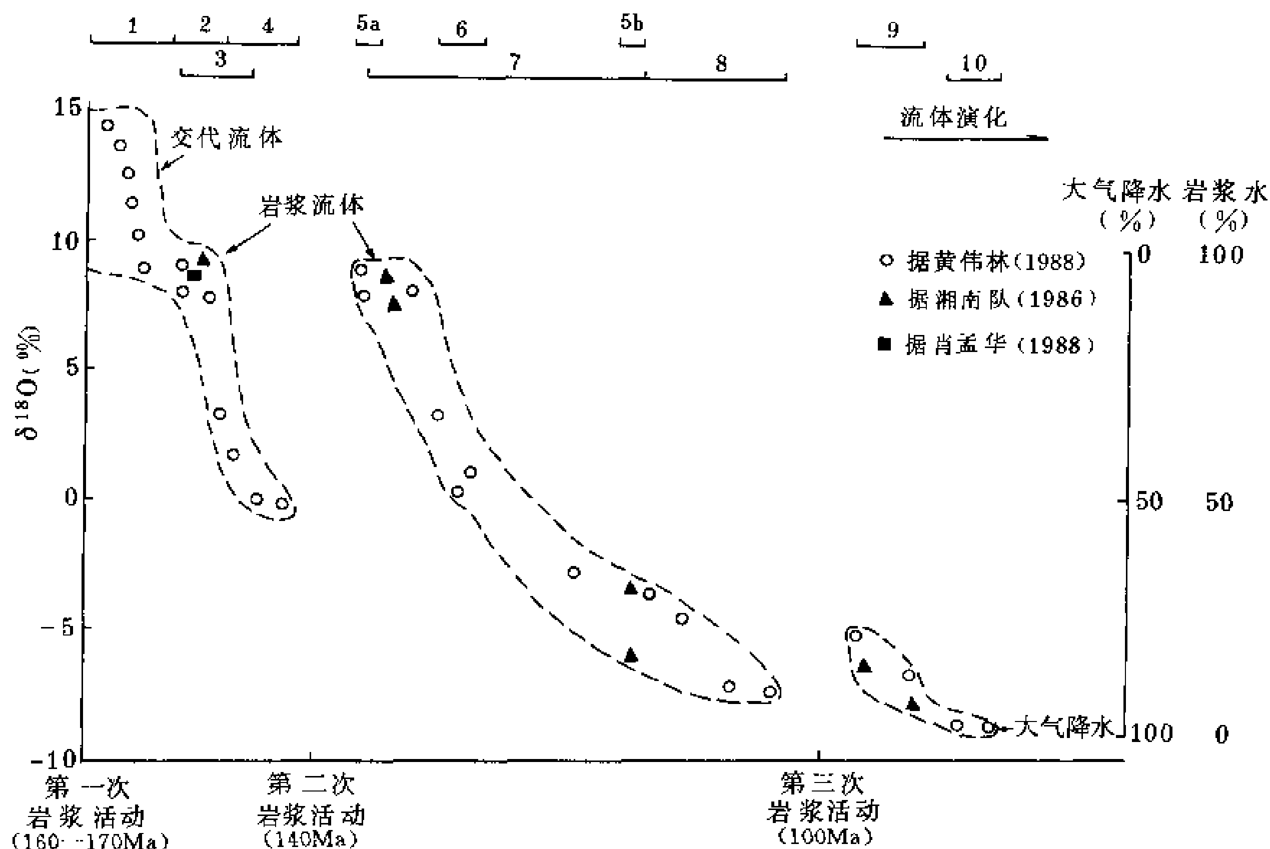


图 8-11　东坡矿田不同阶段成矿流体的氧同位素组成

上述特点明显揭示了矿床水平分带形成过程中成矿流体由岩浆水→岩浆水＋大气降水→大气降水的转变过程：在接触带附近的 W、Sn 成矿流体中，大气降水含量小于 12%；在远离岩体的 Pb、Zn 成矿流体中，大气降水占 50%以上。

产于围岩中的多金属矿床中的方铅矿、闪锌矿、黄铁矿的微量元素组合也提供了地层控制的依据。如东坡矿区铅锌矿中黄铁矿 Co 含量低（$<60\times10^{-6}$，平均 13.4×10^{-6}），Co/Ni 比值小于 0.30（平均 0.24），Se 含量很低，在检测限以下，反映了沉积成因特征。方铅矿的 Sb-Bi-Ag 原子百分比三角图投影点集中于 Sb-Ag 一边，介于沉积-强烈改造和沉积-变质型之间，反映了沉积-改造的成因。

第五节　结　　论

和许多地质作用一样，与花岗岩类有关的成矿作用是复杂的、丰富多彩的。但由于传

统观念的束缚，人们一谈到花岗岩浆成矿，就首先，或仅仅想到结晶分异和岩浆热液成矿。

作者认为，与花岗岩类有关的成矿作用应当包括两大类成矿作用，即花岗质岩浆本身的成矿作用与花岗质岩浆作用于周围地质体而产生的成矿作用。如果花岗质岩浆不存在，上述两大类成矿作用就都不可能发生。在时间上，与花岗岩类有关的矿床既指花岗岩类定位时或稍后形成的矿床，也包括了花岗岩类岩体完全固结之后很久，在另一次地质事件中形成的矿床。

无疑，岩浆热液在形成与花岗岩类有关的矿床方面起着关键作用，如一些斑岩矿床、钨锡矿床、夕卡岩矿床等。与此同时，也不可忽视被加热了的并参与了水/岩反应的大气降水（即改造热液）所起的淋溶、搬运和富集成矿的作用。花岗岩型铀矿、萤石矿，还有一些产于岩体内和内、外接触带的脉状铅锌矿、金矿很可能就是这样形成的。甚至在某些夕卡岩矿床、斑岩矿床的成矿全过程或部分过程中，也不能排除改造热液的作用及岩体周围物质的参与。

近来的研究说明，传统上被一致认为是典型岩浆不混溶成因或以此为主叠加了岩浆期后热液作用的 Cu-Ni-PGE（铂族元素）矿床，在一定条件下完全可以是镁铁质岩体在后期构造作用影响下，镁铁质岩中所含分散的 Cu、Ni、PGE 被活化、运移、富集而形成的。如 McCallum（1976）研究了美国怀俄明州 New Rambler Cu-Ni-PGE 矿化，发现矿化受糜棱岩化带与另一破碎带交汇部位的控制，Cu 和 PGE 矿化温度落在 335℃以下，因而认为是非岩浆热液形成的。Rowell 等（1986）在对加拿大安大略州 Ratbbun Lake Cu-Ni-PGE 矿床的矿石结构构造、围岩蚀变及 Pd、Pt 等元素地球化学行为进行研究后也得到了相同的成因结论。

在一些低温富氟的花岗岩体的结晶过程中，在岩体顶盖相及周边出现浆相与液相共存的局面是完全可能的，这就导致了晚期岩浆-岩浆热液过渡型或“亦此亦彼”型浸染状稀有金属（主要是 Li、Be、Ta、W 等）花岗岩型矿床的形成。它们的重大经济潜力和在成矿作用方面的特殊性将日益引起人们的重视。

除花岗质岩浆本身的成矿作用以外，花岗质岩浆作用于周围地质体而引起的成矿作用在逐渐吸引人们更多的注意。近 30 年来，在寻找金矿的过程中，人们观察到不少金矿床产在花岗质岩浆类岩体周围或内部。目前，倾向性的解释是将花岗质岩浆作为热和挥发分的来源，当它们侵入到含金较高或金易于活化的地层或岩石中或其附近时，热和挥发分可促使金的淋溶、转移与富集成矿。

华南一些围绕花岗岩形成的矿床水平带状分布实质上是上述两大类成矿作用的综合产物。岩体内和近岩体的矿床是花岗质岩浆本身形成的，而距离岩体较远的矿床则可能是花岗质岩浆作用于周围地层而形成的。

第九章　改造成矿作用

第一节　概念与分类

一、改造成矿作用的概念

1. 概念及术语

改造作用是涂光炽教授六七十年代提出来的一种成矿理论及成矿方式。“所谓改造成矿，是指地层、基底或深部（三者或其中之一、二均可）的某些呈分散状态存在的成矿元素在后期地质作用或地壳运动中受到活化而发生迁移，然后在构造软弱部位富集成矿”，它既包括“矿源层（岩）中的分散的成矿元素或物质在后期地质作用中的活化转移”，也包括“深部非岩浆分异来源的成矿物质，在地壳浅部的构造软弱部位，即相对开放部位，富集成矿的作用”（涂光炽等，1988）。因此，改造矿床的物质来源很广，除岩浆分异、绿片岩相以上变质作用直接提供的外，其他任何岩石及深部地质作用都可为改造成矿作用提供物质来源。改造成矿作用的溶液中的水来自大气降水、建造水。改造矿床既可发育在提供矿质来源的地层及岩石中，也可远离它而存在。改造矿床与赋矿岩石间都有时差存在，有的甚至可达200Ma以上。

虽然改造矿床可发育在各种岩石中，但自然界中大量的改造矿床与沉积岩密切相关，因此涂光炽所说的改造矿床主要是指沉积-改造矿床而言（尤其是在他的较早期著作中）。他说，形成该类矿床的改造“专指矿床或矿化地层于沉积形成后在另一次或多次地质作用中处于不到绿片岩相变质程度的温度压力范围（即温度低于300～400℃，压力小于1000 $\times 10^5$Pa）、不均一围压和宏观破裂环境中的各种改变。宏观破裂表现为破碎带、断裂、层间破碎和剥离、裂隙带、角砾化带的产生。与此同时或稍后，部分或全部成矿物质发生重结晶、溶解、重新沉淀和富集成矿”（涂光炽等，1984）。

沉积-改造矿床包含了同生（沉积成岩）和后生（改造）两个有联系的成矿过程。沉积-改造矿床又可分为沉积-轻微改造及沉积-强烈改造两种类型，前者保留了大量沉积矿床特征，同生部分更重要些，后者的沉积面貌大多已消失，后生部分更为重要。若全部矿床形成于地层之后则属后成矿床。涂光炽在中国层控矿床第三卷中所称的改造矿床包括了沉积-强烈改造和后成两种矿床类型在内。沉积-轻微改造矿床大部分为热水沉积矿床。

1965年涂光炽在研究秦岭志留系中的铀矿床时提出了再造成因观点。“所谓再造，原指地质体中只具一定物质基础，但未成矿，在后来的地质作用中这些分散的成矿物质活化、转移、富集成矿。”在沉积-改造矿床中，沉积时可以成矿，也可以只是形成矿化地层，经过另一次或多次改造后才富集成矿。按照这一定义，沉积-改造矿床在很大程度上包括了再造矿床（涂光炽等，1984）。

在部分改造矿床中，同期岩浆活动非常强烈，它可为成矿提供重要热源，但矿床中基本上没有岩浆物质的参与。若原先是沉积矿床或矿化地层，后来受到岩浆气液影响而形成

矿床，则叫叠加矿床或岩浆气液叠加矿床。这种矿床与改造矿床的形成作用明显不同，但有的矿床中，改造作用与岩浆气液叠加作用可同时发育。

2．改造矿床与其他成因矿床的关系

改造成矿是一些矿种成矿的主要方式（如汞、铀、金、雄黄、雌黄、水晶等矿床），也是另一些矿种成矿的重要方式之一（铜、铅、锌、锑、银、冰洲石、萤石等矿床）。改造矿床在地壳内（尤其是在中国）分布广泛，矿种众多，它们与岩浆及岩浆期后矿床、沉积（成岩）矿床、变质（包括混合岩化）矿床在成矿机制及成矿的地质与物理化学背景等方面有明显的不同。按照改造矿床与其他矿床的关系可分下列两种情况。

（1）在造山运动中，沉积岩包括火山沉积岩中的有用组分，由于温度、压力的升高及溶液的参与，可发生活化、迁移并富集成矿。在高于绿片岩相温、压条件下形成的矿床叫区域变质矿床（包括区域受变质矿床及变质热液矿床），低于绿片岩相温、压条件下形成的则称改造矿床。温度、压力继续升高还可相继形成混合岩化矿床及重熔岩浆热液矿床。在此类矿床中，改造矿床处于沉积矿床与区域变质矿床、混合岩化矿床、重熔岩浆热液矿床之中间位置，组成一个与造山期有关的矿床系列。此种改造矿床可叫区域改造矿床，以便与区域变质矿床相对应，或叫造山期改造矿床。

以绿片岩相作为改造矿床与区域变质矿床的分界是根据 C. J. Allégre 及 G. Michard (1980) 的变质作用定义而决定的。他们认为："变质作用的条件是：①在变质作用中发生的矿物反应实际上完全消除了早先存在的共生组合；②它们产生的新共生组合反映了变质作用的平衡条件；③最后，这些共生组合在变质后的幕中未被破坏"（见涂光炽等，1984)。根据这个定义，绿片岩相及更高变质相才能达到变质作用的要求，因此过去国内外流行的把产于准绿片岩相（千枚岩、板岩）中的"变质"矿床划入了改造矿床。

（2）在地壳活化阶段，任何岩石（包括沉积岩、变质岩、岩浆岩）中的成矿物质由于温度及压力升高、溶液参与、构造活动也可发生活化、迁移并富集成矿，此时形成的矿床也属改造矿床。这种形成于地壳活化阶段的改造矿床叫活化期改造矿床。造山期改造矿床与活化期改造矿床不同的是：前者与造山运动紧密相伴，同时发生，且主要发育在褶皱带内，而后者可发育在地台也可发育在褶皱带中，时间晚于造山运动。

上述两种类型中以活化期改造矿床更为常见。两种类型的关系见图 9-1。

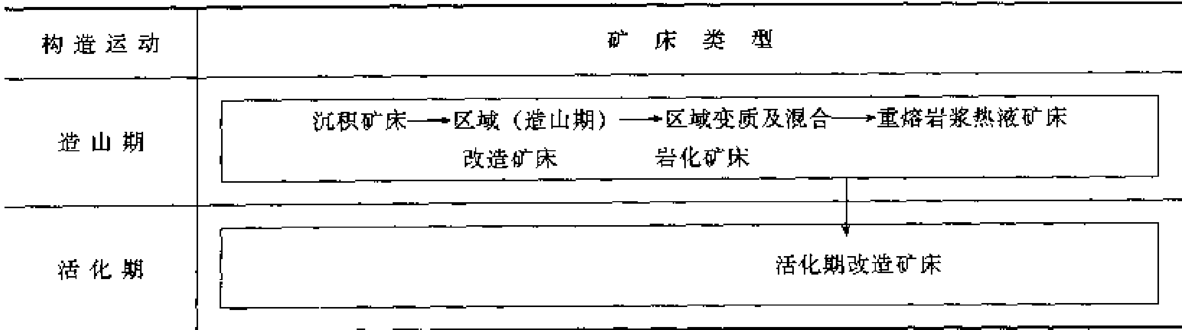


图 9-1　两种改造矿床及其他成因矿床之间的关系

由于改造作用是一种特殊的独立成矿作用，加以它分布广泛，因此涂光炽提出改造矿床应进入矿床成因分类中，传统的三分（沉积、变质、岩浆）应为四分（沉积、改造、变

质、岩浆）所代替（涂光炽，1986；涂光炽等，1988）。

3．改造矿床与其他成因矿床的特征比较

改造矿床与其他成因矿床的区别表现在下列方面。

（1）沉积矿床主要受地层、岩相、岩性控制，只在热水沉积矿床中构造控制才比较明显；变质矿床（包括混合岩化成因矿床在内，以后同）主要控矿因素为地层、变质相、岩性、岩相，构造控制仅出现在变质热液矿床内；对岩浆矿床来说，岩体的岩性、岩相及构造为主要控矿因素；改造矿床中构造因素更为突出，其次才是地层，岩性及岩相更为次要。

（2）沉积矿床的围岩为沉积岩，包括浅变质的沉积岩；组成变质矿床的围岩为绿片岩相以上的变质岩；岩浆作用形成的矿床的围岩为岩浆岩及与岩浆岩接触的沉积岩及变质岩；改造矿床的围岩以沉积岩为主，其次是变质岩及岩浆岩。

（3）沉积矿床的形成与围岩的沉积作用除热水沉积网脉型外均为同期发生的；变质矿床的形成与岩石的变质作用发生于同期；岩浆矿床的形成与岩浆作用同期发生，对其沉积岩、变质岩围岩来说发生较晚；而改造矿床的形成都以晚于赋矿岩石为特征。

（4）沉积矿床除热水沉积网脉型外均顺层产出；变质矿床中变质热液型（包括混合岩化热液型，以下同）可穿层出现，受变质矿床（包括受混合岩化矿床，以下同）均顺层产出；岩浆矿床既可穿过岩体、穿过地层，也可沿层状岩体的层理及地层层理产出；改造矿床中穿层、穿岩体者更为多见，顺层产出者也可见到。

（5）沉积矿床除热水沉积网脉型外与褶皱紧密伴随；变质矿床中的受变质矿床也与褶皱相关，而变质热液矿床更主要与断裂有明显联系；岩浆矿床中断裂起重要作用；改造矿床主要受断裂影响，有的矿床中褶皱与断裂可同时并存，受“背斜加一刀”构造控制。

（6）形成沉积矿床的流体主要为大气降水、海水，其他水源在热水沉积矿床中可以出现，但不重要；形成变质矿床的水为变质热液；形成岩浆矿床的水主要为岩浆水，有的矿床中有大气降水参加；形成改造矿床的水源主要为大气降水、建造水或它们的混合流体。

（7）形成沉积矿床的成矿溶液的温度为常温，其中热水沉积矿床温度可到400℃；变质矿床的形成温度在300～400℃以上；岩浆矿床低者不足300℃，高者可达500℃以上；改造矿床的形成温度范围很广，可从80℃到500℃，但以中低温者为主。

（8）沉积矿床形成在从常压（一般沉积）直到$0.n\times10^8$Pa的条件下（热水沉积）；变质矿床形成压力大于1×10^8Pa；岩浆矿床的从$0.n\times10^8$Pa直到1×10^8Pa以上；改造矿床的多在1×10^8Pa以下。

（9）沉积矿床中的硫同位素组成特征是分散、变化大，只热水沉积矿床显示有均一化的特点；岩浆矿床的$\delta^{34}S$值有强烈的均一化趋势，且平均值近于零；变质矿床和改造矿床均显强烈均一化，但单个矿床间变化大，可近于零也可远离零值。

（10）沉积矿床的铅同位素反映了沉积作用时期的铅同位素特征及其物质来源；变质矿床的反映变质期间的铅同位素特征及物质来源；岩浆矿床的反映岩浆形成时的铅同位素特征或岩浆来源体的铅同位素比值，有的矿床中接触带岩石的铅同位素特点也有反映；改造矿床的甚为复杂，有时可反映矿源层（岩）的特征，有的反映了改造期间的铅同位素特征。

上述特征的综合比较见表9-1。

表 9-1 改造矿床与其他成因矿床特征比较

矿床类型	沉积矿床	变质矿床（包括混合岩化矿床）	岩浆矿床	改造矿床
主要控矿因素	地层、岩相、岩性，次为构造	地层、变质相、岩相、岩性，次为构造	岩性、岩相、构造	构造为主，次为地层、岩性、岩相
围岩种类	沉积岩，包括浅变质沉积岩	变质岩（绿片岩相以上）	岩浆岩及接触带上的沉积岩、变质岩	沉积岩为主，次为变质岩、岩浆岩
与围岩形成时代的关系	同时为主	同时为主	同时（岩浆岩）或晚（沉积岩、变质岩）	晚
与围岩的产状关系	顺层为主，热水沉积部分可穿层	顺层为主，变质热液（包括混合岩化热液，下同）形成的可穿层	穿岩体或顺岩体，穿层或顺层	顺层、穿层、穿岩体
构造特征	褶皱控矿，热水沉积受断裂控制	褶皱控矿，变质热液矿床受断裂控制	断裂为主	断裂为主，褶皱 + 断裂次之
成矿流体	大气降水、海水为主	变质热液	岩浆热液、大气降水	大气降水、建造水
成矿流体温度（℃）	常温～400	＞300～400	＜300～＞500	80～500
成矿压力（$\times10^8$Pa）	常压－0.n	＞1	0.n～＞1	＜1
硫同位素	分散、变化大，热水沉积的有均一化趋势	均一化强，矿床间变化大	强均一化，平均值近于零	均一化强，矿床间变化大
铅同位素	反映沉积作用及物质来源特征	反映变质作用及物质来源特征	反映岩浆作用特征或岩浆来源体特征，也可反映物质的非岩浆来源特征	反映改造作用或矿源层（岩）特征

二、改造矿床的分类

1．改造矿床的分类原则

改造矿床有多种分类方案。

（1）根据改造作用的性质　可分区域改造矿床或造山期改造矿床和活化期改造矿床两类，其特征已在前面进行了讨论。区域改造矿床发育有限，目前所知有产于湖南元古宇冷家溪群及板溪群中的金、金锑、金锑钨、金砷矿床（柳林叉、漠滨、黄金洞），浙江元古宇双溪坞群中的金矿（中岙），新疆泥盆系金窝子群中的金矿（210 矿床），吉林二叠系蛇岭沟组中的金矿（二道甸子），广西元古宇四堡群中的锡矿（九毛），云南元古宇昆阳群中的铜矿（东川）等等，其形成时代与各区区域变质时代相一致，相应为加里东、海西、晋宁及雪峰期。活化期改造矿床分布普遍，矿种众多，包括金、铀、铅锌、银、锑、汞、铜、钨、冰洲石、萤石、水晶、雄黄、雌黄等矿种，且发育在各个构造单元及各类岩石中，为改造矿床的主体。

（2）根据改造作用的强度　可分受改造及改造两种类型。受改造型是指原来的矿床经受了后期的改造作用但仍更多地保留了原来矿床的特征。涂光炽等（1984）分出的沉积-

轻微改造矿床就属于这一类，如河北元古宇高于庄组中的铅锌矿（高板河），陕西泥盆系大西沟组中的铅锌银矿（银硐子），各种地层中的菱铁矿，陕西元古宇碧口群中的铅锌金银矿床（东沟坝），甘肃寒武系中的铜硫矿床（白银厂）等。改造矿床指原来的分散物质在后期的地质作用中被富集而形成的矿床，相当于涂光炽等（1984）分出的沉积-强烈改造矿床。由于受改造矿床实际上属于沉积矿床，多具热水沉积性质，因此可以划入沉积矿床。涂光炽等的后期著作（1988）中的改造矿床均排除了受改造类型。

(3) *根据成矿物质来源* 按成矿物质来源地质体的性质可分来自沉积岩（包括火山沉积岩）、来自变质岩、来自岩浆岩、来自深部以及多来源等几类。来自沉积岩者如产于我国西南古生界碳酸盐岩中的水晶矿（下甲、养山坪）、贵州古生界中的冰洲石（麻山）、黔东寒武系中的汞矿（万山等），来自变质岩者如华北及东北太古宇中的金矿（夹皮沟、小秦岭）、辽宁元古宇汎河群中的铅锌矿（柴河）、内蒙古元古宇中的冰洲石（桃花拉山），来自岩浆岩者如华南花岗岩中的铀矿（广西、广东等地）、陕西超镁铁质岩中的镍矿（煎茶岭）等。深部来源者目前还无足够的资料来予以证实，有人推测陕南泥盆系中的锑汞矿（公馆）、湖南泥盆系中的锑矿（锡矿山）就属这种成因。多来源矿床如密西西比河谷型铅锌矿，铅、锌来自前寒武系及寒武系，硫来自奥陶系。按成矿物质来源地质体的位置可分来自上覆岩石、来自附近矿源层（岩）、来自基底及来自深部等几类。柴河铅锌矿、栖霞铅锌银矿为来自基底之例，公馆锑汞矿、锡矿山锑矿假设来自深部，油气矿床可来自上覆岩石，大量改造矿床与附近矿源层（岩）有来源关系。涂光炽等（1984）的沉积-强烈改造矿床相当于来自附近矿源层的矿床，后成矿床相当于来自基底及深部的矿床。

(4) *根据改造矿床赋存岩石的性质* 可分产于沉积岩中的、产于变质岩中的及产于岩浆岩中的三大类。沉积岩中者还可进一步分为产于未变质沉积岩、浅变质沉积岩中的；变质岩中者分为产于低级变质岩、中高级变质岩中的；岩浆岩中者也可分为火山-次火山岩、中—酸性侵入岩、镁铁质—超镁铁质侵入岩等亚类。上述亚类中分布最广的亚类为未变质沉积岩中的矿床，其次为火山-次火山岩及浅变质沉积岩中的矿床，变质岩及侵入岩中的矿床相对较少。

(5) *根据上述多种特征的综合分类* 如我们对中国改造型金矿床的分类就属这种分类的例子（王秀璋等，1992）。在该分类中，把赋矿岩石类型作为首要考虑因素，其次是物质来源及改造程度。由于后两特征只具参考意义，因此实际上它属于以赋矿岩石为主的分类方案。

由于大部分改造矿床形成于活化期，因此如按改造作用性质分类就势必造成大量矿床纳入活化期类型而得不到进一步细分，使分类过于简单化。按照改造强度分类所分出的轻微改造矿床大多为热水沉积型，实际上已超出改造矿床范围。按照物质来源分类难度较大，需要有较多工作基础，有的矿床纵有大量资料也难于确定其来源，造成了分类上的困难。相比之下，以赋矿岩石类型作为主要划分标准在现阶段是最易通行的，它避免了其在物质来源及成因上的争论和分歧，比较直观，有利于在野外工作阶段使用及对室内工作程度不高的矿床进行研究。

2. 主要改造矿床类型特征

据上所述，本文将改造矿床按其赋矿岩石种类进行了划分。各型矿床的简要特征如下。

（1）沉积岩（即未变质沉积岩）中的改造矿床　这是改造矿床中的最主要类型。我国绝大部分汞、锑（万山、锡矿山、大厂、公馆、丹寨）、砷（雄黄、雌黄）（界牌峪、龙潭、水落、思南）、萤石（苏莫查干敖包、老厂、杨家、二水河、丰水岭、横山）、水晶（洛旺、白洋、拱里、笔架山）、部分铅锌（银）矿（泗顶、栖霞、箭猪坡、金顶）、铀（秦岭、华南）、铜（滇中）、金（黔西南、黔东）矿床，国外一些铅锌（密西西比河谷）、金（卡林）矿床都属于此型。油气矿床过去一直被视为沉积矿床，但它与活泼元素改造矿床在成矿机理上完全一样，应属改造矿床（涂光炽等，1988）。沉积岩中改造矿床的赋矿岩石为页岩、粉砂岩、砂岩、碳酸盐岩、火山凝灰岩、火山角砾岩等，其物质来源主要为沉积来源、基底来源及深部来源。它包括了涂光炽等（1984）所分出的沉积-强烈改造矿床及后成矿床两个亚型。

（2）浅变质沉积岩中的改造矿床　这也是改造矿床中的一个重要类型。我国华南地区产于元古宇中的大量金矿床（中岙、金山、黄金洞、苗龙、漠滨），华北古生界中的金矿（210矿、二道甸子），西南古—中生界中的金矿（东北寨、金厂），华南元古宇中的金锑矿、金锑钨矿、锑矿、钨矿、钨铜矿（沃溪、龙山、符竹溪），华南及秦岭元古宇—下古生界中的铀矿，元古宇中的部分铅锌矿（柴河）、铜矿（东川）、锡矿（九毛）属于此型。此类矿床的赋矿岩石为板岩、千枚岩、变质砂岩、结晶碳酸盐岩。矿床部分属于区域改造类型，部分为活化期改造形成。

（3）低级变质岩中的改造矿床　指产于绿片岩相变质岩中的改造矿床，这类矿床不多。例如白乃庙金矿赋存在元古宇绿片岩、长英质片岩中，岩石变质时代为加里东期或海西期，矿床形成于海西或印支期，成矿溶液来源于大气降水。又如美国北塞拉内华达变质带中的金矿产在早—中中生代绿片岩相—角闪岩相变质岩中，成矿时代（115～120Ma）比区域变质时代（155Ma）晚，成矿流体为建造水及大气降水（Böhlke et al.，1986）。

（4）中—高级变质岩中的改造矿床　这类矿床的围岩为角闪岩相甚至麻粒岩相的变质岩，岩石中经常有比矿化早得多的区域混合岩化发育。我国华北、东北太古宇及元古宇中的部分金矿（夹皮沟、小秦岭、小营盘、白云山）、华南元古宇中的部分金矿（治岭头）、内蒙古元古宇大理岩中的冰洲石（桃花拉山列巴泉）、美国科罗拉多州前岭元古宇角闪岩相变质岩中的铀矿（Schwartzwalter）（Wallace et al.，1986）属于此类矿床。

（5）火山—次火山岩中的改造矿床　这类矿床在沿太平洋内带及外带以及喀尔巴阡山分布广泛，赋矿岩石为中酸性火山—次火山岩。产于该带内的金矿为世界金（银）矿的主要组成部分，分布在加拿大、美国、原苏联、中国、日本、南太平洋诸岛及罗马尼亚、原南斯拉夫等国。此外，该岩系中的铅锌（银）矿（大岭口）、萤石矿（杨家、武义）、冰洲石矿（内蒙古小布朗苏）也属这种类型。

（6）中—酸性侵入岩中的改造矿床　粤、桂、湘黑云母花岗岩或二云母花岗岩中的铀矿床产在花岗岩裂隙中，成矿时代为晚白垩世—早第三纪，比花岗岩晚70～400Ma，最早可达700Ma，成矿物质来自侵入体，成矿溶液为大气降水，属于改造成因（王联魁等，1987）。元阳大坪金矿床产在下元古界闪长岩中，成矿时代可能为燕山—喜马拉雅期，成矿物质据分析来自闪长岩、变质岩及深源（金世昌，1989）。它们都属于中—酸性侵入岩中的改造矿床。产于中元古宙碱性岩中的燕山期形成的东坪金矿床也属此类型。

（7）镁铁质—超镁铁质侵入岩体中的改造矿床　河北金家庄金矿床产在超镁铁质岩体

边部，也穿到太古宇变质岩中，但以在岩体中的为主。岩体形成于元古宙，成矿物质主要来自太古宇变质岩，成矿时代为燕山期。煎茶岭海西超镁铁质岩体中镍矿的 $\delta^{34}S$ 值为 6.1‰～11.1‰，平均值为 9.0‰（28 个）。张理刚（1985）认为它是大气降水从超镁铁质岩及其围岩中淋出的硫及从超镁铁质岩体中淋出的 Ni、Fe 所形成的。加拿大 Chicougamau 的 Copper Rand 金矿产于太古宙变斜长岩中，但其中的块状囊状富矿体是由元古宙建造水形成的，比区域变质时代为晚（Guha et al.，1987）。

第二节　改造作用的一些成矿理论问题

一、组分（元素）的活动性与矿床类型

1．组分（元素）的活动性

组分（元素）的活动性系指组分（元素）在地球化学行为中的相对活动性，即组分（元素）的地球化学活动性。它与组分的化学活泼性不同，也与 Коржинский 相律上的活性组分和惰性组分有别。例如在化学上属于惰性元素的金在地球化学上属于活泼—中等活泼元素，相反在化学性质上比金活泼的铁在地球化学上却属于惰性组分。又如在 Коржинский 相律上一般列为惰性组分的 SiO_2 在地球化学上属于比较活泼的组分，对 Al_2O_3 来说虽然其在地球化学性质及在 Коржинский 相律上均为惰性组分，但在后一分类中也可由惰性组分变为活动组分。组分（元素）根据其地球化学活动性分类主要是为了讨论组分（元素）的宏观地球化学行为，以探讨其总的成矿规律性。

2．组分的活动性判别

涂光炽[1] 根据组分的地球化学活动性将它们分为三类，即活泼元素、比较活泼的元素（此地叫中等活泼元素）及惰性元素（此地叫不活泼元素）三类。这三种组分的判别标志如下。

（1）元素丰度及浓集系数等性质。涂光炽[1]认为：活泼元素丰度低、浓集系数大、易溶易挥发；不活泼元素丰度高、浓集系数小；中等活泼元素介于其间。按照这种划分原则，活泼元素的丰度一般小于 1×10^{-6}，浓集系数大于 1000，如 Sb、As、Hg、Au、Ag；不活泼元素丰度大于 1000×10^{-6}，浓集系数一般小于 100，如 Fe、Mn、Al；中等活泼元素居于其间，如 Cu、Pb、Zn（表 9-2）。

表 9-2　元素丰度与浓集系数

元　　素	Sb	As	Hg	Au	Ag	Zn	Pb	Cu	Fe	Mn	Al
克拉克值（10^{-6}）（Вцноградов，1962；Au 据马东升，1990）	0.5	1.7	0.083	0.003	0.07	83	16	47	46500	1000	80500
浓　集　系　数	30000	29412	9632	1000	1143	120	625	107	6.5	80	2.6

（2）Szadeisky 及 Kardoss（1972）的活化度。活泼元素的复合活化度大于 2，不活泼元素的复合活化度小于 0.7，中等活泼元素介于其间（表 9-3）。

---

[1] 涂光炽，1981，碳酸盐岩中金属矿床的几个问题。

表 9-3 元素的活化度（Szadeisky 及 Kardoss，1972）

活化度	熔融活化度	溶解活化度	复活活化度
Ag	0.71	1.43	1.07
As	0.89	3.45	2.42
Au①	0.86	1.00	0.93
Cu	0.43	1.21	0.82
Fe	0.58	0.72	0.65
Hg	0.96	4.82	2.89
Mo	0.88	1.77	1.32
Pb	1.25	1.25	1.25
Sb①	3.3	2.5	2.9
W	1.12	1.50	1.31
Zn	0.72	0.96	0.84

①为本书作者计算值。

（3）Barnes 及 Czamanske（1967）用配合物自由能（ΔG_n^0）+常数（C）来代表其稳定性，该稳定性增高顺序见表 9-4。

表 9-4 元素配合物稳定性增高顺序

元素	Hg	Cd	Fb	Cu	Zn	Sn	Ni	Fe	Co	Mn
ΔG_n^0+C	−227→	−156→	−154→	−134→	−132→	−126→	−83→	·82→	−81→	−78

活泼、中等活泼及不活泼元素大致以 −200 及 −100 为界。

（4）部分组分的反应自由能及熔点（表 9-5）。1988 年我们把反应自由能大于 −80kJ/mol、熔点小于 600℃ 者划为活泼元素，它包括 Sb_2S_3、AsS、HgS；反应自由能小于 −300kJ/mol、熔点大于 1500℃ 者划为不活泼元素，如 Fe_2O_3、Fe_3O_4、MnO_2、Al_2O_3 等；介于其间者为中等活泼元素，如 Zn、Pb、Cu 的硫化物（见涂光炽等，1988）。

表 9-5 组分的反应自由能及熔点

化学式	名称	反应自由能（据林传仙等，1985）(kJ/mol)		熔点（℃）（据 Rosler 等，1972）	化学式	名称	反应自由能（据林传仙等，1985）(kJ/mol)		熔点（℃）（据 Rosler，1972）
		298.15K	700K				298.15K	700K	
Fe_2O_3	赤铁矿	−742.435	−635.708	1565	Cu_5FeS_4	斑铜矿	−307.773	−304.190	
Fe_3O_4	磁铁矿	−1012.634	−880.118	1550	$CuFeS_2$	黄铜矿	−175.308	−167.936	
MnO	方锰矿	−362.830	−333.435		FeS	硫铁矿	−101.334	−103.244	1193
MnO_2	软锰矿	−465.842	−392.678	>535 分解	FeS_2	黄铁矿	−160.230	−137.740	1171
Mn_3O_4	黑锰矿	−1282.844	−1143.479		FeS_2	白铁矿	−158.421	−135.314	450 转变
Al_2O_3	刚玉	−1582.278	−1456.157	2650	FeAsS	毒砂	−109.491	−112.183	
Ag_2S	α-辉银矿	−40.082	−51.113		HgS	辰砂	−50.645		583.5
Ag_2S	β-辉银矿	−39.392		1825	PbS	方铅矿	−96.075	−89.981	1114
AsS	雄黄	−70.078			Sb_2S_3	辉锑矿	−76.948		548
As_2S_3	雌黄	−167.855		312	ZnS	闪锌矿	−202.497	−193.004	>1800(α)
Cu_2S	辉铜矿	−86.869	−99.415	>1100（斜方）	ZnS	纤锌矿	−190.220	−180.886	1020 转变(β)

用上述几个方案来判别组分（元素）的活动性所得到的结果是一致的，即Sb、Hg、As（雄黄、雌黄）、U属于活泼元素，Cu、Pb、Zn属于中等活泼元素，Fe（氧化态）、Mn、Al属于不活泼元素，Au、Ag兼具活泼及中等活泼元素的双重特征，Fe的硫化物属于中等活泼组分。铀矿石放几天后其中的 U^{4+} 就变成 U^{6+}（碳酸铀铣），Hg、Sb、As具有易溶易挥发性，这两点与它们的地球化学活泼性相一致。

3．组分活动性与矿床类型

组分的活动性控制了矿床类型。活泼元素主要形成改造矿床类型，较少见到热水沉积型，其他类型不发育。不活泼元素形成了大量沉积矿床及变质、混合岩化矿床，而改造矿床缺乏。中等活泼元素可形成各种类型矿床，但更主要为热水沉积及改造矿床（表9-6）。涂光炽认为，背斜常控制了改造矿床的就位，但元素的活动性不同也表现在受控的背斜形式的不同上，如活泼元素形成的改造矿床受平缓背斜（或背斜加一刀）所控制，而中等活泼元素形成的矿床则就位于紧密褶皱背斜（或背斜加一刀）中❶。

表9-6　组分的活动性与矿床类型（涂光炽等，1988）

元素类型	活泼元素	中等活泼元素	不活泼元素
一般沉积矿床	很难出现	不重要	重要
热水沉积矿床	次要	重要	重要
改造矿床	最重要	重要	不重要
变质矿床	很难出现	重要	重要
混合岩化矿床	几乎不成矿	重要	重要

因此，形成改造矿床的元素主要为中低温条件下比较活泼的元素，如Hg、Sb、As、Cu、Pb、Zn、Au、Ag、U、Mo。涂光炽认为其活泼原因在于：①它们在70～250℃或高到350℃的温度区间内可以形成易溶化合物；②它们在自然界大多是变价元素，Hg、As、Sb、U、Mo、V处于高价氧化状态时常呈易溶形式搬运，Pb、Zn虽不是变价元素，但在氧化条件下溶解度剧增；③Hg、Sb、As、Se、Tl具不同程度的挥发性，易于活化迁移（涂光炽等，1988）。

二、成矿物质来源及矿源层（岩）

1．成矿物质来源

前已谈到，形成改造矿床的成矿物质可来自赋矿地质体、上覆地层、基底及深部。

（1）来自赋矿地质体　大量改造矿床的成矿物质来自赋矿地层或岩石，即含矿岩系或含矿建造，如扬子地台上的水晶矿床、雄黄雌黄矿床，扬子地台及华北地台上的冰洲石矿床，华北地台、扬子地台及华南褶皱带中的金矿床，华南褶皱带及秦岭褶皱带中的铀矿床，华南褶皱带及扬子地台中的部分铅锌（银）、锑、汞矿床属于这种来源。需要指出的是，含矿岩系由多种岩性组成，但仅其中某些岩性为成矿物质提供者，同时来自赋矿岩石

❶　涂光炽，1981，碳酸盐岩中金属矿床的几个问题。

也不限于就地汲取，也有可能由该岩系的深部岩石提供。

（2）来自上覆地层　油气矿床除大量为自生自储（即来自赋矿地质体）的外（如大庆、大港），还有新生古储（即来自上覆地层）的情况存在，如阿尔及利亚哈西迈斯欧油田生油岩为志留系页岩，而储油岩是寒武—奥陶系砂岩。任丘油田也属这种例子。在金属矿床方面，这种情况较少，但也可以出现，如产于寒武系中的密西西比河谷型铅锌矿床，其中的硫就来自上覆奥陶系。

（3）来自基底　例如产于年龄为1300Ma的汛河群中的柴河铅锌矿床，其成矿物质来自年龄为2000Ma的辽河群基底岩石；湘中白云铺、禾青铅锌矿床的铅部分来自下部的寒武系—震旦系基底；产于石炭系—二叠系中的栖霞铅锌矿床中的铅主要来自下伏震旦系；密西西比河谷寒武系中的铅锌矿床中的铅部分来自前寒武系。

（4）来自深部　即来自基底之下的地质体，包括下部地壳和地幔，例如公馆锑汞矿、锡矿山锑矿都有可能属于这种情况。

2．矿源层及矿源岩

矿源层及矿源岩指作为成矿物质来源的地层及岩石，各种沉积岩、火山沉积岩、火山熔岩、中—酸性岩、镁铁质—超镁铁质岩、变质岩均可成为矿源层或矿源岩。涂光炽认为下列地层或岩石作为矿质来源的机会更多一些（涂光炽等，1988）。

（1）黑色岩系　黑色岩系指暗色富含有机质（同时也富含微粒黄铁矿）的泥岩、硅岩和碳酸盐岩，其中的成矿元素含量比同类沉积岩的高得多。如我国南方下寒武统黑色岩系中Cu、Ag、V、Mo、Ni含量超过页岩平均值的几—几十倍，美国田纳西州泥盆系查塔努加页岩含有机炭19%、S 8%、U 100×10^{-6}、Mo 200×10^{-6}、Zn 1300×10^{-6}、Ni 700×10^{-6}、Ag 7×10^{-6}，我国黔东汞矿床的黑色页岩含Hg 0.9×10^{-6}、As10×10^{-6}以上。因此黑色页岩是Hg、As、Sb、U、Zn、Cu、Mo、V、Ni、Ag、Au等的理想矿源层。

（2）红色、紫色砂岩和泥岩　红层为产于其中的浅色层铜铀钒钼矿的形成提供了成矿物质。湖南九曲湾铜矿床整个紫色岩系含Cu超过100×10^{-6}，其中紫色细砂岩含Cu 230×10^{-6}，紫色泥岩和粉砂质泥岩含Cu 250×10^{-6}，紫色粉砂岩含Cu 410×10^{-6}，均比同类岩石高数倍。在改造过程中，红层中的成矿元素转移到由红层还原形成的浅色层中并富集成矿。

（3）富锰碳酸盐岩和泥岩　不少铅锌矿床产在富锰碳酸盐岩和泥岩中，如产于高于庄碳酸盐岩中的辽宁八家子铅锌矿床，矿石含Mn 3.83%～12.69%；江苏栖霞铅锌矿床产在石炭系含锰灰岩中，灰岩中Mn含量最高达9.4%，Pb、Zn含量与之共消长；后江桥、花垣等铅锌矿床也产在富锰层位中或其附近。现代洋底铁锰结核中存在一定量的Cu、Pb、Zn金属说明富锰碳酸盐岩和泥岩作为改造型铅锌矿床的矿源层是可以理解的。

（4）不纯碳酸盐岩　不纯碳酸盐岩含金属本底可较高，如南方震旦系灯影组含硅泥质白云岩中含U达67×10^{-6}，湖南东坡上泥盆统佘田桥组不纯灰岩和白云质灰岩中的Zn（71.5×10^{-6}）、Pb（139.09×10^{-9}）含量均高于地壳克拉克值。我国大量改造矿床赋存于碳酸盐岩中说明碳酸盐岩不仅可储矿也可能生矿。

（5）膏盐层　膏盐层不但可提供Cl^-、Br^-、SO_4^{2-}、Na^+、K^+等，为形成金属络合物创造条件，而且也可构成矿源层。如滇西下第三系勐野井组中硬石膏-石盐-钾石盐-光卤石膏盐层含Pb 63×10^{-6}～74×10^{-6}、Cu 8×10^{-6}～870×10^{-6}，均比其克拉克值高。

（6）火山岩（特别是凝灰岩）　火山岩特别是凝灰岩含金属量很高，如闽浙东部中生界火山岩（不管是熔岩还是碎屑岩）的 U、Au、Ag、Zn 含量均较高，对该区这类矿床的形成起了重要作用。

（7）花岗岩类　花岗岩类可为赋存在其中及其盖层内的矿床的形成提供成矿物质，如花岗岩为岩体内的铀矿提供铀，为不整合面上的铅锌矿床提供铅就是例子。

王秀璋等（1992）把改造型金矿床的矿源层（岩）按岩石类型分为火山岩-火山沉积岩、沉积岩、浅变质碎屑岩、变质岩及侵入岩五个系列。其中火山岩-火山沉积岩系列包括中基性、中酸性及碱性三类；沉积岩又分出了碎屑岩-细碎屑岩-碳酸盐岩、细碎屑岩-含火山物质细碎屑岩及碳酸盐岩三个亚系列；侵入岩按岩石类型又可分为镁铁质—超镁铁质、中性—酸性岩两个亚系列，后者还可进一步分为混合花岗岩、花岗闪长岩、中酸性次火山岩等几种类型。

3. 矿源层（岩）的若干特点

（1）矿源层（岩）中成矿元素的含量　矿源层（岩）是成矿物质的提供者，因此矿源层（岩）体积愈大、成矿物质含量愈高就愈有利于形成更大规模的矿床。目前很多地区发现的矿源层（岩）都以其中成矿组分含量比成矿组分的克拉克值高数倍—数十倍为特征，但有的情况下，用同位素、稀土配分等方法确定的矿源层（岩）的成矿组分含量并不高，如小秦岭地区金的矿源层——太古宇变质岩的金含量仅 0.71×10^{-9}（栾世伟等，1985），又如形成西澳卡尔古利超大型金矿的矿源层含金仅 2×10^{-9}（Phillips，1987），均比 Au 的克拉克值低。因此不能将化学分析结果中成矿元素含量的高低作为确定矿源层（岩）的唯一主要标准。再者，岩石中成矿组分含量变化受多种因素影响，异常复杂，如当成矿组分从矿源层（岩）淋出后会使矿源层（岩）中成矿组分含量降低，后期的叠加也会造成非矿源层（岩）含较高的成矿元素。

（2）矿源层（岩）中成矿元素的赋存状态　对矿源层（岩）的研究是研究改造矿床时难度最大的一个课题，面对成矿元素的赋存状态的研究又是矿源层（岩）研究中的一个最难的环节。目前对成矿元素赋存状态的研究还很不够。矿源层（岩）中成矿元素的赋存状态有下列几种。①呈细分散状吸附态或微粒矿物态存在。如铀在黑色页岩、硅质岩、碳酸盐岩中呈分散状被有机质和粘土矿物吸附，也可呈微细沥青铀矿颗粒态存在，在花岗岩中铀形成分散浸染的微粒晶质铀矿。金主要呈微粒独立矿物自然金形式存在。据刘英俊等（1989）的研究，金山双桥山群中形成独立矿物的金占75%，其次为硫化物分散态（12%～15%）及吸附态（7%～8%）。$Fe(OH)_3$、$MnO_2\cdot nH_2O$、粘土、泥炭对 Cu、Pb、Zn 有强烈的吸附能力。估计 Hg、Sb、As 也主要以吸附态形式存在。②在黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂中呈独立矿物或呈类质同象状态存在。这些矿物常是 Hg、Sb、As、Pb、Zn、Cu、Au、Ag 的载体矿物，当载体矿物被破坏时，它们就随之释放出来。③在一些造岩矿物如长石、云母中呈类质同象状态存在，如钾长石中以类质同象形式存在的铅可达 90×10^{-9}。美国密苏里州东南铅锌矿床的铅部分就可能来自基底的未变质的花岗岩及流纹岩，铅可能含于两者的长石中。

矿源层（岩）中元素的赋存状态决定了其被淋滤出来的难易程度，因此在一定条件下它比含量还要重要。

（3）关于液态（或气液态）矿源层　液态矿源层对油田来说无疑是重要的，但对金属

矿床来说尚待探索。80 年代苏联在科拉半岛太古宇变质岩中进行深钻时发现数千米深处存在液态富金层。根据这一现象，张秋生等（1988）推测华北地区数千米下有液态含金矿源层存在，并认为该区所有金矿床均为中生代太平洋板块向欧亚大陆俯冲时构造-岩浆活动将富金液体带入到上部而形成的，但这种观点尚待进一步证实。

（4）*初始矿源层（岩）及衍生矿源层（岩）* 初始矿源层（岩）指直接由地幔分离物所形成的矿源层（岩），主要由镁铁质—超镁铁质火山岩及侵入岩所组成；衍生矿源层（岩）指由地壳物质重熔或风化形成的矿源层（岩）以及地幔物质叠在地壳岩石上所形成的矿源层（岩），如沉积岩、中酸性火山岩及侵入体，后者又分壳型及壳幔型两类。初始矿源层（岩）对改造金矿床的形成较为重要，衍生矿源层（岩）是所有改造矿床的最主要矿质来源。在不少矿源层经受后期地质作用时，成矿物质发生转移或叠加，因此很多矿源层显示出非正态多峰分布的特点。

（5）*矿源层（岩）的确定* 矿源层（岩）的确定可根据多种地质地球化学方法进行，例如铅同位素、稀土配分、硫同位素、碳氧同位素、硅同位素、锶同位素、微量元素等，详细情况可见本书第四章及《中国改造型金矿床地球化学》有关部分（王秀璋等，1992）。

三、成矿流体

1．成矿流体的类型

形成改造型矿床的成矿流体按其来源可分加热大气降水、建造水及混合水几种类型。

（1）*加热大气降水* 加热大气降水是形成改造矿床的最主要流体类型，它是大气降水向地壳深部循环时被地温、岩浆加热或因其他原因被加热的结果。由于水温增高，它有能力与含矿岩系相互作用并从其中萃取成矿组分变成成矿流体。加热大气降水与岩石之间除有物质交换外，稳定同位素（包括氢、氧）也要发生交换反应，因此加热大气降水与大气降水在成分（化学成分及同位素成分）上有一定差异，一般是增加了矿物质，增加了盐度，提高了 $\delta^{18}O$，而 δD 变化不大或略有变化。

（2）*建造水* 即封存在地层（沉积岩、变质岩）中的水。这种水开始可能为海水（海相沉积）、大气降水（陆相沉积）或变质水（变质岩），由于长期封存在地层中并与地层发生交换反应，因此其化学成分及同位素成分愈来愈带有封存它的地层的特征，而失去了原有的性质。若体系属于封闭系统，同时体系内又形成若干孤立群体，则流体的成分（化学成分及同位素成分）显出明显的不均匀性，它比大气降水含有更多的矿物质，$\delta^{18}O$ 更偏正值。若体系属于开放体系，大气降水不断进人，则最终导致成矿流体具有大气降水的特征。由于地壳处于长期受力状态，各种断裂在地壳内频繁产生并复活，使得地壳表层大部地区属于开放体系，仅局部为封闭体系，因此建造水保存的机会减少，在大多数情况下为大气降水或建造水与大气降水的混合物。

（3）*混合水* 这里的混合水主要指加热大气降水与建造水的混合物或它们与一般大气降水的混合物。两种水的混合经常是矿液释放成矿物质的原因。由于建造水出现的几率较少，因此由建造水构成的混合水也是不多见的。

岩浆水及变质水在改造矿床的形成过程中不应出现，纵有发生也是极其次要的。地幔去气作用在某些情况下虽有所反映，如在深部来源的锑汞矿床、铅锌矿床中，但也不重要。对形成区域改造矿床的成矿溶液过去叫变质热液，根据 Allére、Michard 的定义，此类矿床应为改造矿床，其溶液也应属于建造水或大气降水。

现代地热系电阻测深结果说明地表热水系可延伸到地下 5km 以下（Henley et al.，1983）。原苏联科拉半岛超深钻结果表明 4.5～4.9km 之下太古宇深变质岩中有液态金源层存在，其上为不透水层，长期活动的深部自由水通过脱挥发分作用形成了液态矿源层（Козловский，1984）。这些证明大气降水（前者）及建造水（后者）可以成为改造成矿作用的主要成矿流体。

2．成矿流体的性质和特征

（1）矿床流体包裹体特征　改造矿床以液体包裹体为主，气体包裹体次之，液相 CO_2 包裹体只在高温金矿床及水晶矿床中见到，有机包裹体及含子矿物包裹体也不多，纯液相包裹体在冰洲石、萤石、钨矿中较多出现，且为次生成因。包裹体一般呈群或呈星点状出现，只在高温金矿床及部分铅锌矿床中才显出明显的方向性。包裹体的分布特征见表 9-7。

表 9-7　改造矿床的流体包裹体特征

包裹体类型	纯液体包裹体	液体包裹体	气体包裹体	含液相 CO_2 包裹体	有机包裹体	含子矿物包裹体	气液比(%)		分布特征
							液体包裹体	气体包裹体	
铅锌(银)矿床	少见	主要	次要	偶见		偶见	5～20（偶尔 40）	50～95	呈群，有时有方向性
金矿床	少见	主要	少见	多(高温矿床)少(中低温矿床)	少见	偶见	15～40（高温）5～30（中低温）		呈群，有方向性
锑汞矿床		主要	少见		个别	偶见	5～20	60	星点状，呈群
钨矿	次要	主要					10～30		呈群
水晶矿床		主要	少见	较多	少见		5～40	60～100	呈群
萤石矿床	多	主要	偶见		偶见	偶见	5～35		星点状
冰洲石矿床	主要	次要					5～15		呈群

据涂光炽等(1984、1987、1988)及王秀璋等(1992)资料综合。

(2)成矿流体的物理性质　成矿流体的温度变化范围较大，低者才 70℃，高者可超过 450℃。按其初始温度可分为两个区段，即高温和中低温区段，高温可超过 450℃，中低温低于 350℃。高温溶液只见于产在中深变质岩中的金矿床中，中低温见于所有类型的改造矿床中(表 9-8)。总体上看，产于变质岩中的改造矿床成矿流体的形成温度最高，浅变质沉积岩中的次之，沉积岩中的最低。

成矿流体的盐度变化也很大，高者可近于 50%，低者小于 1%，但大多数在 3%～15% 间(表 9-8)。建造水盐度属于中低范围，变化较小，而加热大气降水的变化最大。加热大气降水盐度变化也可能反应了高盐度与低盐度流体的混合或沸腾效应。从矿种看，钨矿、水晶矿盐度相对较低。

成矿流体密度变化范围为 0.8～1.1g/cm^3(表 9-8)。成矿时的压力变化也很大，小者不足 100×10^5 Pa，大者近 1000×10^5 Pa。其中萤石、水晶、锑汞矿床形成压力最小，部分

表 9-8 成矿流体的物理性质

物理性质		均一温度(℃)	盐度($w_{NaCl\,eq}$%)	密度(g/cm^3)	压力(10^5Pa)
铅锌(银)矿床		100～350	5～15	0.8～0.9	600
金矿床	高温	144～459	6.6～14.2		589～933
	中低温	90～335	2.7～15(最高达48)		485～800
锑汞矿床		100～300	6～27	0.95～1.1	200～400
铀矿床		75～309			
钨矿床		145～235	3.7～9.3	0.93～1.05	350
雄黄雌黄矿床		70～235	0.4～23.1		
水晶矿床		90～300	0.2～11.8	0.98～1.05	200～1000
萤石矿床		80～320	1.7～14.5		47～427
冰洲石矿床		80～257	3.4～17.5	1～1.05	

据涂光炽等（1984、1987、1988）及王秀璋等（1992）资料综合。

金矿及水晶矿床形成压力最大（表 9-8）。

成矿流体的初熔温度说明流体大多属于 $CaCl_2$-NaCl-H_2O 体系。

（3）成矿流体的化学成分　改造矿床的溶液成分属于富 Si 并含大量 Na、K、Ca、Cl、F、SO_4、HCO_3、CO_2 的水溶液。一般 Na＞K，Cl＞F，Ca≫Mg。但水晶矿床及少数铅锌矿床、金矿床（如治岭头、东北寨）Na＜K，冰洲石矿床、大部萤石矿床、部分水晶矿床 Cl＜F。与 Ca 相比 Mg 很少，但部分水晶矿床中 Mg 增多，如马场及哈若山 Mg 为 Ca 的 1/2.5。冰洲石矿床及部分水晶矿床、萤石矿床、铅锌矿床、铅锌银矿床、金矿床的 SO_4^{2-} 含量大于 Cl、F 含量。水晶矿床、部分金矿床的 HCO_3^- 含量大于 SO_4^{2-} 含量。

按改造矿床成矿流体的主要阳离子成分可将其分为钙镁型（确切地说为钙型）、钠型及钾型，以钙镁型为主，钠型其次，钾型少见。钙镁型包括 CaMg、CaMg＞Na＞K、CaMg＞K＞Na、CaMg≈Na≈K、CaMg＞Na、CaMg＞K 几个亚型，钠型包括 Na、Na＞K＞CaMg、Na＞K、Na＞CaMg＞K 及 Na≈K＞CaMg 亚型，钾型仅 K＞Na＞CaMg 亚型。水晶、萤石、冰洲石、部分铅锌及金矿床为钙镁型，部分铅锌（银）及金矿床为钠型，钾型仅见于金矿床中。从围岩考虑，产于碳酸盐岩、砂页岩、板岩及变质砂岩中者以钙镁型为主，次为钠型；产于深变质岩中者三种类型都有出现（表 9-9）。这些资料表明，流体成分与所在岩石成分关系不大，可能取决于流体的起源及通过岩石的成分。

（4）成矿流体的氢、氧同位素成分　成矿流体的氢、氧同位素成分是鉴别成矿流体来源的主要标志之一。在 δD-$\delta^{18}O$ 图上不同性质的水有不同的特征分布区。建造水呈分散状态分布在远离大气降水线的右侧区域内。加热大气降水在大气降水线附近有一集中区；在大气降水线右侧还有一个小正（或负）斜率或近于平行横坐标的直线，且向大气降水线方向延伸，说明大气降水与岩石发生反应后造成了氧同位素漂移而 δD 变化不大。混合水的特点是在大气降水线右侧形成一个斜率大的直线并向大气降水线方向延伸，表明形成混合水的两种水的氢、氧同位素组成明显不同。当然还可能有更复杂的情况发生。

表 9-9　改造矿床成矿溶液的阳离子特征

围　　岩	碳酸盐岩	砂页岩	火山岩	板岩、千枚岩、变质砂岩	变粒岩、片麻岩、斜长角闪岩
铅锌及铅锌银矿床	CaMg>Na>K CaMg>Na Na	CaMg>K>Na CaMg Na	Na>K		
金矿床		Na>CaMg>K	CaMg>Na>K CaMg>Na	CaMg>Na>K CaMg>K>Na CaMg≈Na≈K CaMg>Na Na>K>CaMg Na≈K>CaMg	Na>K>CaMg K>Na>CaMg CaMg>Na>K
雄黄雌黄矿床	Na>CaMg>K CaMg>Na>K	CaMg>Na>K CaMg>K>Na Na>CaMg>K			
水晶矿床	CaMg CaMg>K	CaMg>K CaMg>Na>K			
萤石矿床	CaMg>Na CaMg		CaMg>Na CaMg		
冰洲石矿床	CaMg		CaMg		

四、同期侵入体、构造与成矿

1．同期侵入体与成矿

(1)同期侵入体的发育情况　改造矿床中大部分金矿、部分铅锌(银)矿及萤石矿区内有同期侵入体发育，锑汞矿、雄黄雌黄、水晶、冰洲石矿床内无同期侵入体出现。从赋矿岩石考虑，产于沉积岩中者一般无同期侵入体发现，产于变质岩及火山岩区内者以有同期侵入体发育为特征，产于浅变质沉积岩中者两种情况都可以存在(表 9-10)。因此同期侵入体的存在只对改造矿床中的金矿及部分铅锌(银)矿床有重大意义。

表 9-10　同期侵入岩在不同矿床中的发育情况

矿床类型	沉积岩型	浅变质沉积岩型	火山岩型	变质岩型
铅锌(银)矿床	一般无		有	有或无
金矿床	无	部分矿床有	有	有
锑汞矿床	无			
雄黄雌黄矿床	无			
萤石矿床	无		有	
水晶矿床	无			
冰洲石矿床	无		一般无	

(2)侵入体的类型　对金矿而言，同期侵入体按其岩性包括超镁铁质-镁铁质、中酸性及碱性三类，按其固结深度包括中深成及浅成二类，按其直接物质来源又可分为幔型、壳幔型及壳型三类。其间关系为：超镁铁质-镁铁质岩为幔型中深条件下的产物，中酸性-酸性岩可

分壳幔型浅成及壳型中深成两类，碱性岩为幔、壳幔浅成产物。铅锌(银)及萤石矿床中的同期侵入体主要为中酸性-酸性岩类。因此与改造矿床成矿关系密切的主要为壳型中深及壳幔型浅成中酸性-酸性侵入体。

(3)*岩体与成矿关系* 对产于变质岩中且矿区内有同期侵入体发育的金矿床进行研究后发现，矿脉在形成时间上比同期侵入体为晚。由于见到一些脉岩被矿脉穿过，另一些脉岩又穿过了矿脉，因此成矿与岩体深部更晚凝结部分在形成时间上更为接近。

同期侵入体对矿体的形成起如下作用。①提供了部分矿质。由于矿体比出露的岩体形成晚，因此出露岩体提供矿质是在岩体固结之后，而不是在岩浆阶段。这类岩体主要为幔型、壳幔型岩体，也有少数壳型岩体。②提供了热源。一些金矿床围绕同期花岗岩体分布但保持一定距离，说明花岗岩凝结时放出的热对建造水、大气降水的升温起过重要作用。③提供少部分热液的可能性虽不能完全排除，但目前还无确切的证据来予以肯定，纵使存在也是极其次要的。若热液来自岩浆，甚至还从岩浆带来了部分成矿组分，则这种矿床已属岩浆热液矿床或岩浆气液叠加矿床类型。

2. 构造与成矿

(1)*改造矿床与构造的关系* 改造矿床的分布与构造关系密切，这种构造包括下列二类：①深大断裂带或其分支裂隙；②背斜加一刀。前者对金矿床来说比较特征，后者对锑汞、雄黄雌黄、铅锌、铜、水晶、部分铀、金矿床更为普遍。不少金矿床发生在深大断裂带附近或其分支裂隙中，断裂早期显压性(或压扭性)，晚期显张性(或张扭性)。在一些变质岩、浅变质沉积岩中常发育有韧性剪切带，它对金矿的形成起了重要的作用。大量锑汞、雄黄雌黄、铅锌、铜、水晶矿床产在背斜、短轴背斜及穹隆的轴部、倾没部位转折端、背斜与断裂或破碎带、裂隙带等的复合部位，因此背斜及切割背斜的断层对矿体就位起了控制作用。

剪切带与金矿的密切关系十多年来已广泛引起国内外学者的注意。1980年J·G·瑞姆赛按剪切带的形变方式与几何形态将剪切带分为脆性(浅部，<5km)、韧脆性(次浅部，5～10km)、脆韧性(较深部，10～15km)及韧性(深部，>15km)四类。以充填方式形成的石英脉与前两类剪切带有关，以交代方式形成的细脉浸染型矿床与后两类剪切带有关❶。刘连登等❷根据金矿床与剪切作用的成因关系将剪切带金矿床分为同韧性剪切带金矿床及后韧性剪切带金矿床两类，前者指剪切作用与成矿作用同时发生，后者则指不同时发生。

在宏观上矿区的产出位置与多期断裂交汇带有关，没有断裂就不会有溶液的循环和溶液对矿质的萃取，更没有矿液的集中成矿，因此断裂与改造矿床的形成有异常密切的关系。

(2)*构造与矿床的形成* 构造对矿床的形成作用可归纳为下列诸点。

促进物质活化：岩石在巨大压力下发生滑动可以产生较大的热能，根据计算板块俯冲带摩擦产生的热能可使36km深处岩石升温到1000℃以上(Burnham, 1979)。在陆壳中岩石错距较小，产生的热能有限，但也能提供部分热能。这种热能若与侵入岩浆及地温热相结合，当对物质的活化及流体增温发生巨大影响。

Boyle(1979)指出，剪切作用可使矿物晶格发生变形，从而增强扩散，强烈扭曲可使矿物破碎，从而促进化学反应。由于所有原子在高压下均能被压缩，在剪切应力下元素可压缩性

---

❶ 韦永福，1989，金矿成矿理论研究若干进展。

❷ 刘连登等，1991，中国的金矿与韧性剪切带。

愈大就愈容易从其晶格中分离出来，因此碱金属活动性大于Ca、Mg，加以K、Na离子势低，故易溶解，活动性强。剪切带从围岩中汲取CO_2、H_2O、S并导向地表，当它们与岩石反应时，岩石发生蚀变并释放出SiO_2、K、Ca、Fe及Au、Ag等成矿元素。成矿元素在剪切带连结处、扭曲带及空隙中沉淀，形成矿床。

因此断裂不但能够控矿，也对成矿起了促进作用。

为溶液提供环流通道：断裂错动造成岩石孔隙度增加及裂隙的形成。广泛分布在地壳中的水包括大气降水、建造水，它们将向低压带流动并集中起来构成流体。断裂造成的断裂系可促进热水对流。不断环流的热液从矿源岩中萃取有用组分，形成成矿溶液。

提供矿体赋存空间：当成矿流体从高压区向低压区运行时，物理-化学条件的改变将导致成矿组分从溶液中淀出，背斜、断裂及裂隙系所提供的空间理所当然地成为矿体赋存的场所。

第三节　改造矿床的时空分布与演化

一、改造矿床的成矿时代和时差

1．改造矿床的成矿时代

改造矿床的成矿时代包括晋宁、雪峰、兴凯、加里东、海西、燕山、喜马拉雅等时期，主要成矿时代为燕山期、喜马拉雅期，其次为海西期、加里东期，而兴凯期、雪峰期、晋宁期比较少见。成矿时代最老的矿种为铜（东川）、锡（九毛）、铅锌（澳大利亚 Broken Hill，为变质后的受改造类型），其改造时代均为前寒武纪。加拿大 Copper Rand 金矿床也可能属元古宙的改造矿床。成矿时代最年轻的矿种为金、汞（沿太平洋内带、喀尔巴阡山）、铅锌、铜（滇中）、铀（湘中），它们均形成于喜马拉雅期。因此铅锌、铜（可能还有金）既为成矿时代最老又为成矿时代最新的矿种，铀仅为成矿时代最晚的矿种，其他矿种居于其间（表9-11）。

表9-11　改造矿床的成矿时代及成矿时差

时代及时差	赋矿岩石时代	成　矿　时　代	成矿时差(Ma)
铅锌(银)矿床	Pt_2（1500Ma）—N	兴凯期（Z）—喜马拉雅期	n～1400
金矿床	Ar（2800～3000Ma）—Q	Pt_1（?）—加里东期—喜马拉雅期	n～2700
铜矿床	Pt_2—K	晋宁期（1000Ma）—喜马拉雅期	n～800
铀矿床	Z—N	燕山期—喜马拉雅期	n～500
锑汞矿床	Pt_2—P	加里东期—喜马拉雅期	250～800
锡矿床	Pt_1—?	雪峰期（800Ma）—?	?～1000
钨矿床	Pt_2—Pt_3	加里东期—燕山期	400～1200
水晶矿床	C—D	燕山期	300～500
萤石矿床	Pt_2—K	燕山期	300～1500
冰洲石矿床	Pt_2—K	燕山期	300～1500
雄黄雌黄矿床	∈—T	燕山期	100～300

2．改造矿床的成矿时差

赋矿岩石形成时代与成矿时代间存在时差是改造矿床的一个重要特点，时差大者可到

2500Ma 以上，小者仅几 Ma。赋矿岩石时代愈老成矿时代愈新则时差愈大。对矿种来说，时差最大者为金矿，最小者为金、铅锌、铀矿。因此金矿是成矿时差最大也是最小的矿种（表 9-11）。

3．改造矿床的时控特点及时控因素

改造矿床中矿床的时控特点表现在两个方面。一是与元素类型有关：中等活泼元素成矿开始时代最老，如 Cu、Pb、Zn、Sn；活泼元素出现时代较晚，如 U、Sb、Hg；中等活泼—活泼性的元素虽也出现较早，但主要形成于较晚时期。另一方面成矿时代与矿床所在区域的活化时间一致：位于燕山活化区的各种改造矿床主要具燕山期成矿时代，如我国华南的大量水晶、雄黄雌黄、萤石、冰洲石、金、铅锌矿床都是燕山期形成的，环太平洋外带的金、银、铅锌矿床亦是燕山期形成的；环太平洋内带的金、银、铅锌、锑汞矿床的成矿时代为喜马拉雅期。因此控制矿床形成的时代因素除元素的活动性外，还有矿床所在地区地壳的活动性。同一矿种在稳定区成矿时代最早，在活化区成矿时代较晚，而同一时代的活化区内不同矿床的形成时代则大致相同。关于矿床的时控因素的讨论可参看专文（王秀璋等，1986）。

二、改造矿床的空间分布和矿床演化

1．改造矿床的空间分布

改造矿床分布在下列构造带中。

（1）构造活化带　改造矿床的主体属于活化期改造类型，因此改造矿床大多分布在活化带内。活化带有两种类型，一是地台活化带，另为地台＋固结褶皱带组成的活化带。前者如华北地台北缘，由于它处于内蒙古-吉林加里东-海西褶皱带南缘，因此当内蒙古-吉林褶皱带回返时，华北地台北缘就发生了活化，同时伴随有海西期改造矿床的发育。后者如原苏联东北一中国沿海地区，它由西伯利亚地台、锡林霍特-阿林褶皱带、内蒙古-吉林褶皱带、华北地台、扬子地台及华南加里东褶皱带等单元组成。在燕山运动时期，由于受太平洋板块向西北俯冲推挤的影响，它们发生了活化，同时形成了大量各种类型矿床，如金、银、铅锌、锑、汞、水晶、萤石、冰洲石等矿床，构成了环太平洋外带成矿带。由南美、北美、日本、环太平洋诸岛组成的环太平洋内带上的金、银、铅锌、汞等矿床的成矿时代为喜马拉雅期。

（2）构造活动带　即褶皱带。当地槽回返发生区域变质时，如变质程度较低，只达到准绿片岩相，则与该变质作用有关的矿床也属改造矿床，叫区域改造型矿床。因此，这种活动带也是改造矿床的分布区，如内蒙古-吉林褶皱带、秦岭褶皱带。

扬子地台南缘江南隆起上的部分改造矿床兼有上述两种类型的性质。从它南邻华南加里东褶皱带考虑，扬子地台在加里东时期发生了活化，相伴形成的矿床可归为活化期改造矿床；但从活动性质考虑，扬子地台南缘在加里东时期遭到的是区域变质作用，形成的岩石为板岩和变质砂岩，因此它又具区域改造矿床性质。

2．改造矿床的演化

改造矿床随时间推移显示出了一定的演化趋势，主要表现在以下几方面（表 9-12）。

1）前寒武纪形成的改造矿床主要由中等活泼元素组成，如 Cu、Pb、Zn、Sn 等，前寒武纪以后形成的矿床除中等活泼元素外，还出现了活泼元素，如 U、Sb、Hg、Au、As（雄黄雌黄）。

表 9-12　改造矿床的演化特征

成矿时代	前寒武纪	加里东期—海西期	燕山期—喜马拉雅期
矿种	中等活泼元素	中等活泼元素及活泼元素	活泼元素及中等活泼元素
空间分布	活动带及活化带	活动带及活化带	活化带为主
	现代大陆板块偏中心	现代大陆板块偏中心	现代大陆板块与大洋板块交接带或与大陆板块交接带
矿床类型	区域改造型及活化期改造型	区域改造型及活化期改造型	活化期改造型为主
	浅变质沉积岩型及变质岩型	浅变质沉积岩型、变质岩型、火山岩型及侵入岩型	浅变质沉积岩型、变质岩型、沉积岩型、侵入岩型及火山岩型

2）海西期以前形成的矿床分布在活动带及与之毗邻的活化带上，燕山期以后形成的矿床主要发育在活化带内。从矿床在现代板块上的位置考虑，前者分布在现代大陆板块偏中心地区，后者出现在现代大陆板块边部与大洋板块交接处（如环太平洋带），或两个大陆板块衔接带（如阿尔卑斯山-喜马拉雅山带）。

3）按矿床性质，海西期以前形成的矿床类型为发育在活动带上的区域改造型及产于相邻活化地台内的活化期改造型矿床，而燕山期以后形成的矿床主要属活化期改造型。按照赋矿岩石种类，前寒武纪以形成浅变质沉积岩型为主，较少变质岩型；加里东—海西期除上面两型外，还有火山岩型、侵入岩型出现；燕山—喜马拉雅期类型复杂，除上述四种类型外，又增加了沉积岩型，其中火山岩型、沉积岩型是主要类型。由上可见，随时代变新，类型有增多趋势。

第四节　改造矿床的成矿机理及成矿模式

一、成矿物质的活化、迁移和沉淀

1．成矿物质的活化

（1）活化的概念　活化包括两种含义，一是成矿元素从矿物中解脱出来，二是将解脱出来的元素转变成适合迁移的价态。成矿元素在矿源层（岩）中可呈多种状态存在，如独立矿物、类质同象及吸附状态，要使这些元素分离出来首先要使矿物发生分解或去吸附作用。分离出来的元素大多具有自己的价态。由于不少元素属于变价元素，且迁移态与沉淀态不同，因此必须使沉淀态（即稳定价态）转变为迁移态（即活泼价态）后才能发生运移。成矿元素中有些是高价态活泼低价态稳定的元素，这时必须使低价态变成高价态，如U、Mo、V、Cu、As、Sb；而另一些元素正好相反，低价活泼高价稳定，此时则须使高价态变为低价态，如Fe、Mn、Co、Ni、Ti。Au也属前一类型，但其稳定态为零价。对于呈气液态的油气来说，不存在价态转变问题。

（2）活化因素　元素的活化因素包括热、压力、氧化剂或还原剂等。加热促进了矿物的转变、分解及热液的形成，有利于成矿元素从矿物中释放出来。热的来源包括地温加热、岩浆加热、构造加热、放射性元素蜕变反应加热等。改造矿床大量形成于燕山期可能

与该时期地壳出现重要热异常有关。白垩纪时地球上发生了大规模裂谷事件、火山活动和构造运动就是高热异常的证明。在28届国际地质大会上有人提出了白垩纪时地表温度比现在高10℃的观点。在燕山期改造矿床发育区内现代地温也比一般地区为高。例如黔西南戈塘钻孔资料证明在地下0～2000m深度范围内地温平均增温率为50℃/km，其中200～1200m高达78℃/km，比现在的地温梯度（30℃/km）高得多（李文亢等，1989）。因此地温增温是改造矿床成矿的主要热源。对部分改造矿床尤其是金矿床而言，构造滑动加热、剪切带加热是重要的热的来源。侵入体是部分金及铅锌矿床的热源。压力增大除能产生热能外，还使矿物发生晶格形变和破碎，促使元素扩散，增强化学反应，给元素释出创造条件。氧化剂或还原剂的存在对低价态元素变为高价态或高价态元素变为低价态都可起到促进作用。Fe、Mn既是理想的氧化剂，也是重要的还原剂。溶液的参与对元素的析出可起到促进作用，热液起的作用又比常温溶液的为大。例如Cameron（1989）提出CO_2-H_2O流体是相对氧化的流体，它可把Au^0氧化成Au^+，并溶解岩石中的硫化物，形成Au的络合物。当然元素的活化经常是上述因素共同影响的结果。

2．成矿物质的迁移

（1）迁移形式　改造矿床中元素的主要迁移形式是络合物，其次是胶体或吸附态，少数为气态。改造矿床的络合物主要为Cl、S的络合物，其他还有与F、O、（OH）、(CO_3)、As、Sb、Te、Se及有机质构成的络合物。氯的络合物一般形成于中酸性富氯较氧化的环境中，硫的络合物形成于300℃以下的富硫溶液中。有利于形成氯络合物的元素有Pb、Zn、Cu、Fe、Au、Ag，有利于形成硫络合物的元素为As、Sb、Hg、Au、Ag、Cu、Sn，形成氟络合物的元素包括W、Ca、Sn，形成CO_3^{2-}络合物的元素有U、Ca、Pb，与O、OH结合的有W、Sn，与OH结合的有Si，与As、Sb、Te、Se结合的有Au，与有机质结合的有Au、Pb、Zn。呈胶体形式迁移的有Si、Au、Fe、Mn，呈气态迁移的有石油、Hg、As、Sb等。胶体迁移与有机质迁移都发生在低温条件下。

（2）迁移因素　控制成矿元素迁移的因素有元素性质、配位体浓度、温度、压力、pH、E_h、Na/K及SiO_2、CO_2、CH_4含量等。元素的性质，如是否易于形成络合物、络合物的稳定性及某些元素的挥发性（Hg、Sb、As）等决定了元素迁移的能力和方式。配位体的浓度是元素能否迁移的重要外因：若无配位体存在则元素活化后将保留在原地或又回复到原来的状态，增大配位体浓度有利于增强络合物的稳定性。温度影响表现在温度增高使氯络合物稳定常数增大，使高价态氯络合物向低价态氯络合物转化，对具多种配位数的氯络合物来说趋向于形成低配位体；温度降低使氯络合物发生相反变化，同时增加了硫络合物、有机络合物及胶体的稳定性。压力增高有利于H_2S的溶解，即使HS^-、S^{2-}的浓度增大，使硫络合物趋于稳定。压实作用、压力差、压力产生的宏观破裂是流体迁移的动力和通道。溶液的pH值是影响络合物稳定的因素之一，pH增高有利于硫络合物的稳定，pH降低有利于氯络合物的稳定。溶液E_h值的变化除对元素活化起着重要影响外，对元素迁移也起较大作用，如氯络合物在酸性较氧化条件下稳定存在，而硫络合物仅存在于富含低价硫的还原环境中。Na/K、CO_2、CH_4增高对Au、SiO_2的迁移有重要影响。SiO_2对Sb、Hg、Au、Ag迁移有一定保护作用。成矿物质的迁移受多种因素控制，迁移也常是多种因素综合作用的结果。有关迁移的详细讨论可参阅涂光炽等（1988）有关改造矿床地球化学的论述及层控矿床的热力学计算部分。

3．成矿物质的沉淀

（1）沉淀因素　影响成矿物质沉淀的因素包括温度、压力、pH、E_h、组分变化、溶液混合、沸腾作用、充填及交代等。温度、压力降低一般导致络合物的稳定性降低，有利于沉淀作用发生。pH增加促使氯络合物解体，pH降低使硫络合物破坏。E_h变化不单影响了络合物的稳定性，也使成矿元素发生价态变化。E_h增加使硫络合物破坏，也使呈高价态稳定的元素淀出；E_h降低使氯络合物变得不稳定，同时低价态稳定元素也将淀出。组分变化的影响一方面表现为围岩组分的进入，另一方面表现为体系内组分的改变。例如围岩中的硫进入溶液将使呈氯络合物迁移的Pb、Zn呈硫化物淀出。压力降低，体系内CO_2、CH_4的逸出将引起Au的淀出。溶液进入浅部引起的沸腾作用一方面使大量气体（CO_2、SO_2、H_2S）逸出，改变了溶液的f_{O_2}及pH值，也是引起成矿物质淀出的重要原因。两种不同溶液的混合在一些矿床中起了重要作用，如富硫贫金属溶液与贫硫富金属溶液的混合、相对还原的含矿热液与相对氧化的大气降水的混合等等都可发生在自然界。充填和交代是人们熟知的矿石沉淀方式。实验已经证明，Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}在200℃时交代黄铁矿的几率相应可达95%、61%、25.3%，300℃时上升到100%、100%、41.5%（涂光炽等，1984）。层控水晶矿床及冰洲石矿床就是以晶洞生长（即充填）为主要形成方式的。

（2）定位场所　涂光炽提出的改造矿床的定位场所包括不同固体介质的界面、富膏盐层位、富有机质和硫化铁的层位及背斜加一刀（涂光炽等，1988）。不同固体介质的界面主要指不整合面。由于不整合面上、下岩系的物理化学性质（如岩石裂隙发育程度，水的pH、E_h、温度条件等）不尽相同，导致矿质进入后因介质突然改变而沉淀下来。膏盐层一方面提供了定位空间，另一方面还提供了硫源，使铅、锌等氯络合物解体并以硫化物形式淀出。富有机质及黄铁矿层位除本身是矿源层外，又是改造矿床的定位场所，它可将呈高价迁移的元素（U^{6+}、Mo^{6+}等）还原，同时黄铁矿还可提供硫源使Cu、Pb、Zn、Mo等淀出。背斜及背斜与断裂复合部位是层间滑动或破碎部位，有利于矿石堆积，我国大量改造砷、锑、铅锌、铜、水晶、铀矿床均形成于这种构造中。

4．成矿元素的富集成矿

元素沉淀后能否成矿关键取决于富集程度和规模，若元素富集程度高且具一定规模就构成了矿床。为了满足这两个条件，要求来源物质体积大，有足够的矿质来源，面沉淀时则要相对集中在较小范围内，以避免分散。另外，若成矿流体与另一完全不同物理化学环境的介质相遇，将使成矿物质突然集中淀出，若成矿流体逐渐改变其性质导致物质淀出，则矿石将被分散在一个较大的范围内。成矿流体流速快则成矿物质分散，不能形成大矿，梯度大流速慢则易形成大矿。通道突然变宽会使流速发生变化，导致成矿物质集中淀出。成矿流体多次反复在较长一段时间内活动有利于形成大型矿床，相反，时间太短，作用太单一则只能形成规模有限的矿床。最后，要求矿床形成后能够保存下来。

二、成矿模式

由上所述，大多数改造型矿床的形成过程包括：

1）形成矿源层（岩）；

2）构造挤压带或构造活化带中发育有穿过矿源层（岩）的断裂带；

3）构造断裂造成低压场，促使溶液（大气降水、建造水）向断裂带内集中流动；

4）构造应力产生的热、地温或构造引起的上涌岩浆加热了流体，流体从矿源岩石中萃取成矿组分，变成成矿流体；

5）断裂引起成矿流体向上或旁侧流动，在合适构造及物理化学条件下，由于与围岩反应、与其它流体混合、沸腾作用等引起流体物理化学条件改变（温度、压力、pH、E_h、成分等），导致成矿组分淀出，形成矿床。

少数呈气态转移的矿质或深部来源矿质的成矿过程比较简单：只要有断裂存在，成矿流体就沿断裂上升，在合适地点将矿质淀出，形成矿床。

改造矿床的形成过程可用下面的概念模式来予以表达（图 9-2）。

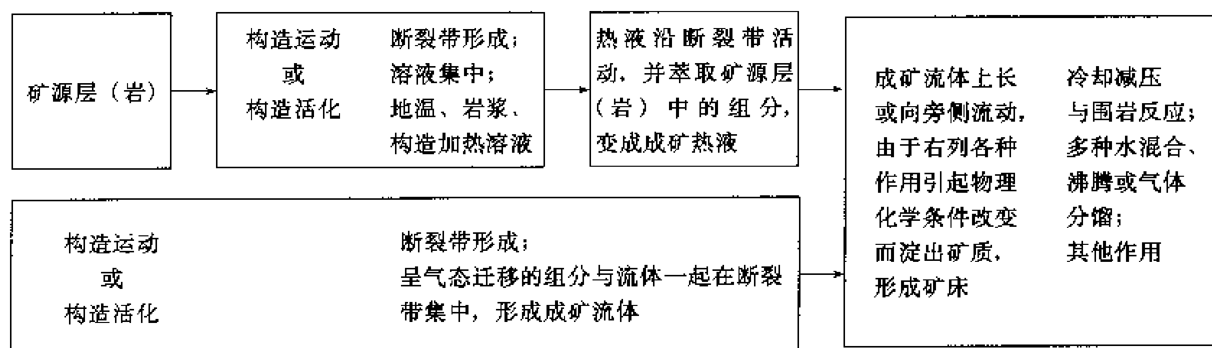


图 9-2　改造矿床的成矿模式

成矿物质迁移、沉淀的具体情况有如下几种：

1）大气降水向下循环，被加热后萃取矿源层（岩）中的组分，再向上（或旁侧）迁移到有利地区，由于物理化学条件改变淀出成矿组分而成矿；

2）建造水被加热获取矿质后，向上（或旁侧）迁移到有利地区，由于物理化学条件改变淀出成矿组分而成矿；

3）封存在地层或岩石中的成矿流体或原呈气态的成矿组分与流体共同向上（或旁侧）迁移到有利地区，由于物理化学条件改变淀出成矿组分而成矿；

4）含矿流体迁移到有利地区与另一流体相遇，由于物理化学条件改变沉淀出成矿组分而成矿。

第十章　热水沉积成矿作用

第一节　热水沉积作用的概念及认识的演变

一、概念

热水沉积作用是指循环流动在地球内部的热水体系到达地表或地表附近时，所发生的沉积作用、交代-充填作用和热动力作用。由热水沉积作用而形成的矿床被称为热水沉积矿床。涂光炽（1990）指出："热水沉积矿床指在热水介质中形成的矿床。矿床主体以沉积方式形成于水-岩界面之上的水体中，但也包含此界面之下可能存在的，以交代和充填方式形成的筒状、锥状或面型热液含矿蚀变体，两者可共生或分别出现"。我们认为，这个范围较广泛的定义深刻地揭示了热水沉积矿床的本质。本章以此为基础进行讨论。

高于什么温度的水可以称为热水？要对此规定出严格的温度值很困难，因为世界上各处的地表年平均温度有变化。各国对于热水温度的下限的取值也不统一：如原苏联为20℃；日本为25℃；我国北方为20℃，南方为25℃；美国和加拿大不规定具体的温度值，而将高于当地年平均温度5℃以上的地下水称为热水（沈照理，1985）。我们认为，应将温度明显高于当地背景温度的水称为热水。大洋底部海水温度为2℃左右。已测得的洋底热泉水温从15℃到400℃以上（Rona，1984；Авдейко，1986）。东太平洋热水烟囱之外10～20m水温仅20℃，热水场的温度仅比本底高0.4～0.6℃。我们认为温度明显高于正常（或本底）温度场水温的水可称为热水，温度越高成矿意义越大，如红海Ⅱ号热水池温度为40～>100℃或200～400℃（洋中脊的烟囱出口处）。

热水的来源问题是一个长期争论的问题。在相当长的时期内，曾把热水与岩浆结晶的残余相联系起来，称为岩浆期后热液。但是越来越多的证据表明，热水的来源是复杂的，有相当曲折的演化、混合历史。热水沉积作用仅仅强调水的热状态、运移方向和堆积方式，而不涉及水的来源。

地表的大气水、海水向下渗透，在地壳深部或地幔被加热后再上升到地壳浅部或表层的对流系统，这一现象相当普遍。原苏联科拉半岛超深钻在地表10km深度以下仍发现热水矿化和蚀变（Казанский，1986）。这种对流循环的热水体系是沟通地表和深部的载体。在该体系中不断地进行着能量和物质的交换，致使地球面貌不断地改变着。在相当长的一段时间内，人们对此认识不足，只有在全球构造观确立后，热水沉积作用理论才得以迅速发展并被地学界广泛重视。洋中脊及其他海域热水沉积物的广泛发现，为热水沉积作用的研究提供了现实的基础。

热水沉积作用与过去流行的热液作用既有联系也有区别。热液成矿作用强调地表之下的交代、充填、结晶作用，而热水沉积作用主要是地表水、岩界面附近所发生的沉积作用，也存在交代、充填作用和热动力作用。它们是循环流动的热水体系成矿作用在不同条件下的不同表现方式。

不同学者曾以多种名称表达热水沉积作用，如喷气沉积（Sedex)、喷溢沉积、热卤水沉积、热液沉积、温泉堆积等等。各种名词的使用自有其历史渊源和强调重点，或许还有存在的必要。我们用热水沉积这个广义的术语来概括循环对流的热水体系在涌出带附近所发生的作用。

二、认识的演变

上世纪末和本世纪初叶，矿床学成为独立的地学学科时，适逢林格伦出版了著名的《矿床学》(1913 年)。当时矿床学家面临的问题在很大程度上与现今的矿床学家面临的问题是相似的：主要的是矿床的分类问题和成因问题。作为一位伟大的矿床学家，林格伦在其矿床分类中把“与主岩无关的外来物质的渗入所导致的矿化富集”分成了与岩浆活动有关的和与岩浆活动无关的两大类型，然后再按温度、压力（深度）作进一步的划分。可是在矿床学后来的发展过程中，林格伦被当作岩浆热液成矿论的代表人物被推崇或被批判。回顾北美矿床学发展的历程，可发现在本世纪 30 年代到 50 年代这段时期中，几乎没有一篇值得重视的、讨论与围岩同生的矿床的文章发表（瑞奇，1979)。这种近乎一边倒的矿床成因论有其特定的背景和基础。北美大陆处于太平洋“火环”，中新生代的岩浆活动较广泛，近代的火山活动强烈（如著名的黄石公园喷泉和今日仍在大规模喷发的圣海伦火山就是典型的例子)。在这种背景中工作的地质学家很容易接受并且深入探讨岩浆作用与成矿的关系，有意或无意地把与岩浆活动无关的矿床都作为岩浆作用的产物。

也是在 30 年代，“水成论”的故乡德国的矿床学家，仍然坚持和强调许多金属矿床是地层的一部分，成矿作用与地层的形成是大致同期的，在其分类中划分出喷气（流）矿床(郭文魁，1991；瑞奇，1979）。这是因为德国地壳比较稳定，岩浆活动不甚发育，许多著名的大矿山如梅根、兰姆斯堡、含铜页岩等矿区附近不存在后期的花岗岩浆活动，含矿地层中只有凝灰岩存在。矿层的层状形态、矿石中许多典型的沉积构造和结构等，使德国的矿床学家很难接受北美的岩浆期后热液成矿学说。这样就形成了矿床学界同生对后生、内生对外生的长期争论。这两种成矿理论都有充分的事实根据，但又同时受到研究对象的限制；各具有相对的真理性，又同时带有某种程度的片面性。

二次大战后，世界经济获得了前所未有的飞速发展，国民经济对矿产资源的大量需求刺激了矿床地质学的变革。Knight（1957）提出的矿源层的概念，在北美矿床学家中引起了非常热烈的讨论。其后有关层状和层控矿床（Wolf，1976～1986）如密西西比河谷型铅锌矿床（MVT）及与火山岩有关的块状硫化物矿床（VMS)（莱登，1984、1988）的研究成果，深刻地改变了人们对矿床分类和矿床成因的认识。使用同位素示踪的方法可以证明许多金属矿床的成矿溶液主要是大气降水或海水的演化和混合产物（霍夫斯，1976)。因此，北美地质学家在 70 年代重新厘定了热液的概念，指出它仅指热的水，摒弃了热液与火成（岩浆）作用的必然联系（郭文魁，1991)。

通过认识大陆上现代发生的地质作用去研究地史中的矿床成因有较大的局限性，因为大陆上发生的主要是侵蚀作用，沉积作用的规模和范围有限。火山作用的固体产物给人们的印象十分深刻，但与之相关的流体很难聚集保存，由这种流体形成的规模宏大的矿床极为罕见。大规模的海洋调查成果，尤其是洋底喷泉口的发现，，对热水沉积成矿作用的确立起到了关键的作用。

三、现代热水沉积作用

大规模的海洋调查研究孕育了板块运动理论，从而引起了一场地学革命。60 年代初，当板块运动理论刚建立时，E. W. Elder（见 Edmond，1983）就预言，随着洋脊中新生洋壳的生长，将伴随着大量液体的涌出。后来洋脊上普遍存在着温泉的事实被查明，证实了这种猜测（Edmond，1983）。洋底温泉及与之有关的沉积物在洋中脊不断发现，Rona（1984）统计约 70 处，到 1988 年增至 150 余处❶，而且还不断有发现新的海底热泉的报道，如冲绳海槽中的热水沉积物。

海水下渗经加热后再涌入海洋的规模是非常巨大的。不同学者用不同的方法估计，所得到的结果在数量级上是接近的。Edmond（1983）据热平衡的计算，得出全部大洋的水在 8Ma 时间尺度内将全部以 350℃ 的温度通过洋脊循环一遍。Rona（1984）计算的时间尺度为 10Ma。Fyfe（1985）❷ 以每年新生洋壳约 $12km^3$ 的数据进行计算的结果是，全部海水循环对流一次约需 1.4Ma。总之在 1～10Ma 的时间尺度内，热水对流提供的热水体积相当于现在大洋全部水体的总量。这个时间相对于地质时代来说是很短暂的。仅就新生代而言，循环对流的热水总量约 10 倍于全部大洋海水。

由洋底涌入的热水的性质总体来说是高温、酸性，富含多种金属、非金属和气体成分，恰与冷的、碱性的、贫于金属的海水形成明显的反差。不同热水场的热水的物理化学性质是有差别的，有的差别还很大，反映热水性质的多样性。我们（陈先沛等，1988）曾据已发表的热水的分析资料，计算了 350℃ 热水与海水成分的比较结果（表 10-1）。

表 10-1　350℃ 热水与海水成分比较（热水/海水）

强烈亏损的（$<10^{-3}$）	相当的（$\approx10^{0}$）	富集的（$10^{1}\sim10^{2}$）	很富集的（$>10^{2}$）
Mg、SO_4^{2-}	Sr、K、Ca	Rb、Li	Si、Ba、Fe、Mn、Cu、Zn、H_2S

据观察，热水喷溢口喷出的是均匀透明的溶液，因超过 2000m 水深的海水静压力的作用，高温热水没有沸腾。热水与海水混合后迅即产生沉淀物，或交代先期的沉积物或充填堆积物的孔隙。现已查明的热水沉积物主要有：①Fe、Cu、Zn 硫化物（块状、浸染状、网脉状、角砾状和薄层状），含有不定量的 Ag、Au、Sn 等元素；②Fe、Mn、Si 氧化物和 Ba、Ca 硫酸盐的泉华、结壳、结核和层；③铝硅酸盐（蒙脱石、绿泥石、水云母、铁滑石等），含多种金属矿物（氧化物、硫化物）。

热水沉积物在近喷溢口处呈丘堤状，在热水池中呈层状或板状和范围较大的薄层状。

现代热水沉积矿床的规模已知有近亿吨级矿石规模的，如红海Ⅱ号海渊，有 10 万 t 到 Mt 级矿石的，如东太平洋洋脊热水场。继开采深海铁锰结核计划之后，有试采水深 2500m 左右块状硫化物矿石的报道。

现代热水沉积物主要发现于洋中脊附近，但可见于多种环境如洋岛、岛弧、边缘海和湖泊中。

在发现现代热水沉积矿床的同时，还发现不依靠光合作用由热水系统供应食物和能量

❶ 1988 年北京国际矿床沉积学学术会议上的展示材料。

❷ Fyfe，在天津的讲课资料。

的自养特异生物群落（包括细菌、藻席、蠕虫、双壳类、节肢动物和鱼类等）。这一新的发现使生物学界惊奇不已。地球生物起源于海洋热水喷口的理论已被提出。

现代热水沉积作用的发现和研究为矿床学家提供了认识成矿作用的天然实验室，把矿床学从单纯解释和推测已知矿床的历史推进到具体研究正在发生 的真实成矿过程。不仅如此，研究现代热水沉积作用还对了解地球物质和能量的交换、地球上生命的发生和发展、地球各层圈（包括水圈、气圈在内）的动态平衡等重大科学问题具有重要意义。因此，现代热水沉积的研究正在成为许多学科关注的“热点”。

四、热水沉积作用的模式

莱登（1988）据现代热水沉积矿床和古代热水沉积矿床的资料和已有的各种模式提出了一个综合性的简明模式图（图 10-1）。

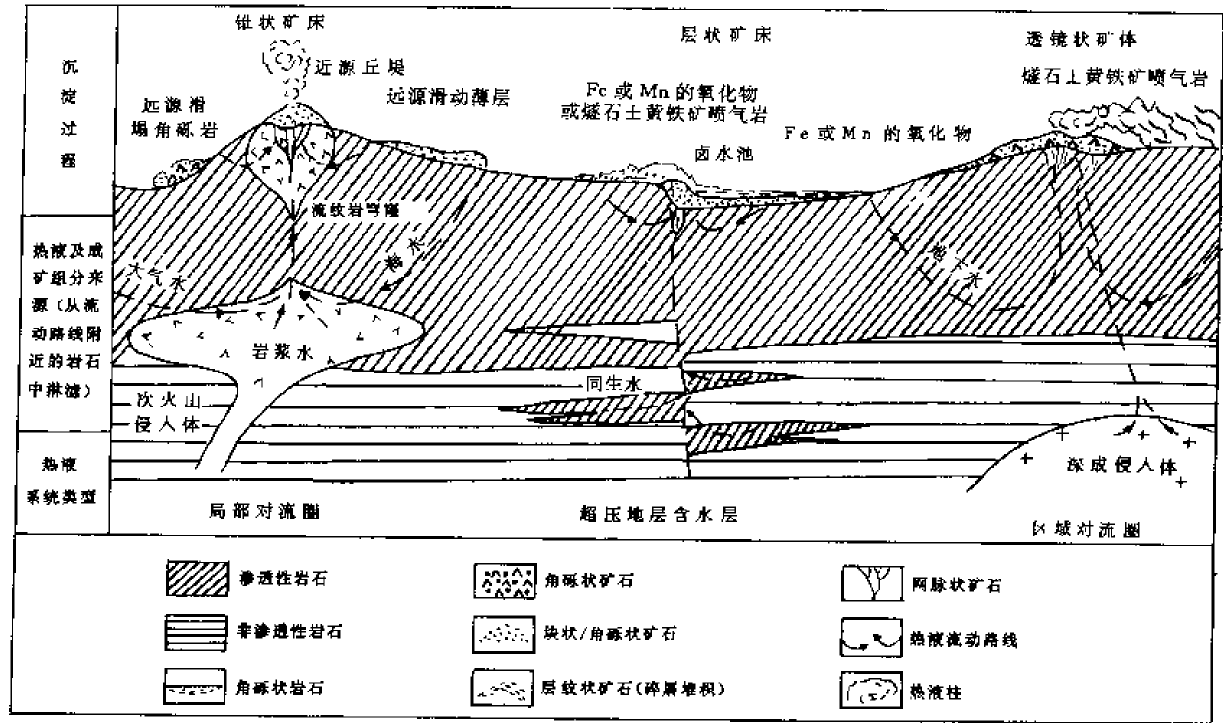


图 10-1　火山成因块状硫化物矿床成因模型的主要特征简图

（据莱登，1988）

莱登归纳了三种热水系统。第一种是局部对流圈，以现代洋中脊为蓝本，用以说明火山成因块状硫化物矿床（VMS）。第二种是超压地层含水层模型，适用于产于沉积地层中的五个超大型元古宙铅锌矿床，对层状喷流矿床更合适。第三种为区域对流圈模型，为与深成侵入体有关的热水对流系统，有待证实和发展。

上述三个模型均以热水系统垂向对流方式作为依据。我们认为，热水系统以横向为主的对流方式可能有考虑的必要。大陆碰撞造山带的研究结果，证实前陆褶皱冲断带发生了规模宏大的挤压，地层遭强烈的变形和中低级变质，但并不存在同期岩浆作用。变质和变形地层中被挤出的热水，可以携带成矿物质横向运移到未受挤压的前陆盆地沉积物或海沟沉积物中形成矿床或矿化。此外，对于区域性矿床分带、地球化学分带（如同位素、元素

的区域性变化），除据深部热源位置、剥蚀程度等分析外，热水系统的横向位移也有考虑的必要。

第二节　热水沉积矿床的地质地球化学特点

一、热水沉积矿床的分类

热水沉积矿床被提到学术界面前主要是因为有洋底发现的现代热水成矿作用的推动。较广泛地在海洋底部查明热水成矿现象只是近十来年的事情，而且探寻海洋底部热水沉积新产地、新类型，深入研讨现代热水成矿作用机理的势头未减。对古代热水沉积矿床的认识还处在探索阶段。如何合理地对超过百个的现代热水沉积矿床及对数量更多、变化更大的古代热水矿床进行分类的问题，已摆在矿床学家的日程上。已经提出的有代表性的方案中，有按矿石成分和产状的分类、按堆积方式的分类及按产出环境的分类等几种。

R. Hekinian（1982）按堆积方式将洋底的热水沉积物分为四类：①深部流体涌出地表，以丘、脊形式堆积在沉积物之上，也可在层间或下伏基岩中；②热水沉积物与远海沉积物混合堆积，不突出于周围沉积之上；③海水和热水中的金属组分经过搬运而沉淀（包括铁锰结核和结壳）；④在蚀变部位的浸染状热水物质。

Edmond 等（1983）按现代热水沉积物的产状将其分为开放洋脊中的金属沉积物和有大量陆源物流入的扩张脊中的金属沉积物。前者是广泛见于洋中脊区的热水沉积物。古代产于蛇绿岩中的金属矿床为其类似物。后者的现代代表为加利福尼亚湾中部的瓜伊马斯盆地，热水金属沉积物产于沉积岩序列中，其下有镁铁质岩床和岩墙。日本产于页岩层序中的别子型块状金属硫化物矿床，相当于现代瓜伊马斯盆地的热水沉积矿。Edmond 还推断，应该有介于两者之间的类型或其他的热水场产出。

Rona（1984）将现代洋底扩张中心的热水沉积矿按成分和结构分为五类：①块状硫化物类，以铜、铁、锌硫化物为主，含不定量的贵金属（金、银、铂）；②浸染状硫化物类；③网脉状硫化物类；④结壳状氧化物类；⑤含金属沉积物类（含多少不等的铁、铜、锌、铅、镉、汞、金、银等）。

这些以现代热水沉积矿为主要对象的分类方案各有特点，可给研究热水沉积矿床的人们以重要的启发。从研究古代热水沉积矿床的实际需要出发，照顾到可能性和使用的方便，涂光炽等（1988）把产于地层中的热水沉积矿床按含矿的主要岩石序列分成两大类[1]，即产于主要为火山岩层序中的矿床和产于主要为沉积岩层序中的矿床，然后再按其他标志进一步细分。这种分类既简单易行，又概括了热水沉积矿床的基本产出特征，并可与现代热水沉积矿床比较。

二、火山岩层序中的热水沉积矿床

该类热水沉积矿床的含矿围岩为火山岩，或含矿的直接围岩虽是沉积岩，但产在以火山岩为主的层序中。

火山岩系热水沉积矿床的典型代表有火山岩块状硫化物矿床（VMS），阿尔果马型条带状铁矿（BIF），陆相火山岩系中的铁矿、金矿和某些非金属矿（如萤石、明矾石、叶

[1] 这种分类与加拿大学者 Sangster 的分类是一致的。

蜡石等）。

VMS是著名的矿床类型，有极重要的经济意义，广泛出现于世界各大洲的不同时代火山岩系中。VMS与大洋中脊发现的现代热水硫化物极为相似，用洋底热水沉积的模式来阐明VMS的成因几乎不存在异议。

VMS矿床的地质地球化学特点非常显著，各时代、各地区的矿床均可比较。其主要的特点如下。①以黄铁矿或磁黄铁矿为主，次为铜、锌、铅的硫化物，矿物中硫化物经常在50%以上。②矿石构造以块状为主，次为条带状、条纹状、角砾状、碎屑状。空间上块状构造居于中心，条纹状、条带状在周围。远离热水活动中心碎屑的粒径有减小的趋势。③矿体主体部分呈整合或似整合的层状、透镜状，常存在筒状、脉状、网脉状、浸染状矿体，空间上不整合的矿体分布在块层状矿体的下部，以逐渐过渡的方式与下盘火山岩接触。矿体顶部常出现突然的间断。④矿床中常伴有化学沉积岩如硅岩、重晶石岩、碳酸盐沉积等。⑤从矿床底部到顶部元素具有分带性，下部富铜，上部富锌、铅。⑥含矿的火山岩以钙碱性和拉斑质为特征，火山旋回下部是基性的火山岩，而上部为中酸性的火山岩。碱质的火山岩（细碧角斑岩系）亦含VMS矿。⑦产于基性、超基性火山岩中的VMS富铜，产于中酸性火山岩系中者较富锌、铅，据此分出塞浦路斯型、乌拉尔型和黑矿型等次级类型。⑧VMS产出的大地构造背景是以张性为主的地质单元如太古宙绿岩盆地、岛弧盆地、边缘海、洋中脊和板内裂陷区等。⑨VMS在时代上从太古宙到现在均有，没有时代选择性。⑩VMS矿中金含量平均$1\times10^{-6}\sim3\times10^{-6}$，常有达到工业品位的独立金矿体，仅加拿大的VMS中就有930t金（已采的和保有储量）（Hannington，1989）❶。VMS矿含银一般$n\times10^{-6}$。⑪成矿温度在300℃左右或更高，$\delta^{34}S$值多近于零值（涂光炽等，1988）。

火山岩系中的BIF是层状和具条带条纹构造的氧化铁和碧玉的交互层。铁矿相的研究已分出铁的氧化物相、硅酸盐相、碳酸盐相、硫化物相。BIF和VMS分别属氧化物相和硫化物相。火山岩系中的BIF同样也没有明显的时代选择，这与2000Ma左右就消失了的苏必利尔型BIF明显不同。

我国已发现了为数众多的VMS矿，著名者如太古宙红透山铜锌矿、元古宙大红山铁铜矿、古生代白银厂铜矿、中生代麻邛铜铅锌矿以及太古宙金岗库与BIF共生的黄铁矿等。这些矿床的地质特点、地球化学参数所指示的物质来源、运移和沉积机制等均可与国外VMS比较，属较典型的热水沉积矿床。

我国中新生代陆相火山沉积盆地中的玢岩铁矿被认为是岩浆热液成因矿床。地球化学研究（中国科学院地球化学研究所，1987）表明，残余的岩浆水与大气水混合的热水交代火山岩是重要的成矿机制，与海底热水沉积矿床可以比较。与此类似的还有中、新生代火山岩中的萤石、明矾石和叶蜡石矿。在这类陆相火山岩系中的热水沉积矿床中，以沉积方式堆积的层状、似层状矿体不发育或缺失，矿体主要为不整合的交代和充填矿体。成矿溶液为大气水与残余岩浆的不同比例的混合物。

三、沉积岩层序中的热水沉积矿床

沉积岩层序中的热水沉积矿床远比火山岩层序中的热水沉积矿床更为复杂。对这类矿

---

❶ 中国矿物岩石地球化学学会，1990，国际地质大会（28届）论文摘要集（中译本）。

床的认识因缺乏现代例证而存在多种歧见。在瓜伊马斯盆地、冲绳海槽、基伍湖等少数地点发现的现代热水金属沉积的数量和规模远不能与洋中脊所发现的金属沉积物的比较。陆源沉积物快速堆积的“稀释”和掩埋作用使产于沉积岩层序中的现代热水沉积物既难发现，也不易研究。人们对于沉积层序中的热水沉积物的认识，主要来自对地史时期矿床的研究和与现代热水沉积物的比较，推测的成分比较多。

被认为是或可能是产于沉积岩层序中的热水沉积物有：①铁矿（苏必利尔型条带状铁矿、兰第尔铁矿、菱铁矿等）；②锰矿（大塘坡锰矿、下雷锰矿）；③磷矿（开阳和瓮福磷矿）；④贱金属硫化物矿床（密西西比河谷型铅锌矿，阿尔卑斯型铅锌、重晶石、萤石矿，含铜页岩，澳大利亚的麦克阿瑟河和布罗肯希尔多金属矿，我国的西成-凤太、凡口、高板河、金顶等矿床）；⑤锡石硫化物矿（大厂）；⑥锑、汞矿（秦岭和湘黔成矿带）；⑦卡林型金矿和浊积岩中的金矿；⑧重晶石和萤石矿；⑨海泡石、滑石、透闪石矿；⑩硼矿和电气石层；⑪燧石（硅岩）等等。

当然，有关沉积岩层序中热水沉积物的名单还可以增加，已经列入的也未必就没有争论，但从这个不完备、不成熟的矿种和产地名单中也可窥见热水沉积物的广泛性和复杂性。

产在沉积岩层序中的热水沉积（物）有一些共同特点：①矿物和化学成分常较为单一且纯净，这些成分在海水中含量极低；②主要是化学的或生物化学方式堆积的，它们不大可能是沉积盆地本身经自演化而形成的自旋回产物，而是叠加性的沉积；③常存在典型的沉积组构如纹层、条带、粒序、砾石、斜层理、蚀填构造、软沉积物变形、准同生交代等指明与地层同时沉积或同时成岩的标志，典型的沉积组构最容易在砂、砾岩和细碎屑岩中发现，在贫矿中比富矿中更常见；④与地层整合、似整合的矿体和与地层交切的矿体同时并存，但并非等量齐观，不同的矿种或同矿种在不同产地的比例可变化很大，一般碳酸盐地层中的矿体主要为不规则的交切矿，而细碎屑地层中整合矿较多；⑤常出现在岩相突变带的附近，近浅水一侧以交代-充填矿为主，近较深水一侧以整合矿较为常见；⑥常处在区域地层剖面的第一套碳酸盐地层中；⑦有明显的矿带、矿床、矿体和矿物组合的分带性，与沉积岩相和古地理的分带有相当程度的相关性；⑧与沉积盆地中的同沉积构造相一致，常出现在沉积盆地中的次级隆起与凹陷的过渡地带；⑨矿床的围岩蚀变不明显，也较为简单；⑩成矿温度在200℃左右或更低；⑪$\delta^{34}S$的正、负绝对值均很大，铅同位素指示物质来源于下部地层或更深部。

我国地质发展历史具有长时期不稳定的特点，表现为有多个构造层、多次岩浆-热事件及壳幔的相互作用长时间保持在活跃的状态，既使到了近代，仍然以板内地震特别强烈而著称于世。黎彤（1989）对比了中国与世界的几个说明地质背景的定量数据：如中国地槽与地台的质量比为7:3，而世界相应值却为3:7；中国陆壳平均厚度为47km，而世界该平均值为36.5km；中国陆壳沉积层质量百分数为9.2%，而全球值为2.2%。在这样的地质背景之下，中国的热水沉积矿床特别发育并形成了一些大型或超大型的矿床。相对说来，产于沉积层序中的热水沉积矿床的种类、规模较之火山岩层序中的热水沉积矿床的更为普遍和重要。这很可能是中国矿床的重要特点之一。

四、热水沉积的形成方式和标志

热水沉积作用以热水介质、运移方向和堆积方式的特点而与正常的沉积作用相区别，

应该作为一种重要的成岩和成矿作用而单独划分出来加以研究。

热水介质的温度范围变化较大（从几摄氏度到一二百摄氏度或更高），很难给出一个固定的数值作为热水与正常表层水的界线。我们只能强调，明显高于背景场温度的水介质为热水。同时，热水场中的水介质处于动态平衡状态，仅以某些局部范围的温度常不足以代表全貌。

热水介质基本上是从盆地水-岩界面之下向上注入沉积盆地之中的。相应的物源称之为盆下源，明显区别于以侧向运移为主的陆源、自由运移和扩散的盆源。

热水沉积的方式有多种多样，可以是热水介质交代、充填盆地底部已有的沉积物，也可以是热水注入沉积盆地与海水相互作用后以化学、生物和机械方式沉淀。因此，热水沉积作用以多种沉积方式并存为重要特点。另一方面，热水沉积与正常的沉积物两者是紧密交织、相互掺合，因而又是相互过渡、互相消长的。

有关热水沉积的鉴定和识别标志的知识正日益增加。全面评述这些标志已超出本文的容量，就笔者的工作所及和文献的了解，下述的一些标志是重要的。

地质构造背景方面重要的是张性的构造环境、壳-幔相互作用活跃和高的地热场。大陆和大洋的裂谷系、大陆边缘区和岛弧盆地是地壳的主要张性单元，实际上，热水沉积物基本上发育在这些单元之内。较厚的地层层序，包括火山、火山-沉积和沉积层序，复杂的岩相变化和狭窄的岩相过渡带偏深水的一侧，容易出现热水沉积产物。

热水沉积介质的运移方式和与正常沉积场的叠加性质和盆下来源决定了热水沉积物有独特的空间结构。平面上，热水沉积物常呈点式（状）分布，反映热水注入盆地的局部性和集中性。在现代大洋中脊，热水场的块状硫化物丘堤（群）、硅岩泉华等最为明显。我国广西德保泥盆系的硅岩和磷矿（陈先沛等，1988），南方的硅岩、重晶石和石煤（陈先沛，1987），为地史中点式分布的代表。

热水沉积作用的脉动性叠加，决定了热水沉积物在剖面上有对称的“眼式”结构：以块状质纯的热水沉积物为核，两侧分别为条纹、条带、结核或浸染体，典型的眼式结构见于重晶石层、硅岩层（陈先沛等，1986、1987、1988）。

热水沉积物是热水沉积作用的直接标志，被认为是或可能是常见的热水沉积物的有贱金属硫化物、铁锰的氧化物-碳酸盐-硅酸盐混合物、重晶石和深水膏盐层、硅层（碧玉、燧石）和某些硅酸盐。

热水沉积物常产在若干特定的岩石组合中，如蛇绿岩套、细碧角斑岩系、火山机构的穹丘和洼地组合等火山岩系的固定岩石组合。我国产于沉积岩层序中的热水沉积物有一种以碳酸盐生物礁滩相与硅岩（包括硅化岩）以固定顺序产出的岩套，被称为礁硅岩套（陈先沛，1986），这是一种重要的含矿岩套，我国的大厂、西成-凤太、堡头、木利等大型或超大型矿床就产于礁硅岩套中。

与沉积作用相伴的同期或准同期的交代、充填或变形组构常是可靠的热水沉积作用的标志。这类组构有局部范围的（岩石或矿石的结构构造），如乳房状构造（陈先沛，1988、1990）、泥环构造（Wit，1982），也可是较大范围的矿体或矿床组合，如整合矿体与交切矿体组合、菱铁矿-铅锌矿-重晶石矿床组合等。

受现代大洋底热水场存在特异生物群落的启发，已经在石化了的硫化物矿石中找到一些可与现代洋底发现的蠕虫管相比较的生物化石遗迹，如阿曼萨迈尔晚白垩世蛇绿岩中的

硫化物矿石（贝达矿体）内带纵向饰纹或横向环状隔板的平直或弯曲的蠕虫管印模，古生代爱尔兰蒂纳铅锌矿（早石炭世）矿石中的蠕虫化石组合，葛朝华等（1990）在广东大宝山的硫化物矿石中发现的似蠕虫的微化石等。

现代洋中脊热水场藻席的发现，打破了把藻席作为潮汐带特有标志的论断。我国古生代有一些较深水环境沉积的岩石或矿石中存在大量菌藻化石，如南方寒武系的重晶石-石煤和硅岩，南方震旦系中的湘潭锰矿、大塘坡锰矿等。由岩石学和区域岩相研究识别出的较深的静水环境的可靠性，因为大量菌藻化石的存在而被一些人怀疑。这类以单一菌藻种属占绝对优势的纯物质堆积（硅岩、锰碳酸盐）可能是热水沉积物。生物与热水场有关而与潮汐带无关。

地球化学标志对鉴别热水沉积作用是必不可少的，有时甚至是决定性的，如同位素年龄、同位素示踪和同位素温标等。常量元素中的 Si、Al、Fe、Mn、Ti 的含量、比值及系统变化已经成功地用于区别现代和古代热水沉积（Bonatti，1972；Bostrom，1979、1983；Страхов，1976 等）。微量元素如 As、Sb、U、Th、Cr、Ni、Co、Cu、Ba、Zr 等的含量也有鉴定意义（Bostrom，1979、1983；Marchig，1982）。稀土元素有良好的指示作用（Fleet，1983）。稀有气体被认为是最具标志性的指标，如氦、氡、甲烷及其同位素比值（Hekinian，1982）。水-岩相互作用实验是当前成矿实验的热门课题，已经模拟出了洋中脊热水与玄武岩反应形成一系列热水沉积物的平衡条件（Rona，1983）。

对于热水沉积作用的鉴定，最好是采用多种指标综合进行，事实证明用单一指标鉴定复杂而长期的地质地球化学作用的效果并不好。

第三节　热水系统成矿的物理化学特征

一、成矿热液的基础成分和状态

已发现的现代热水成矿现象遍及多种地质环境，裂谷系、大陆边缘、克拉通内部都有实例。成矿热液的温度变化很大，形成了不同的矿物组合。洋底温水（25℃）一般仅形成 Mn-Fe 氧化物结核；白烟囱的温度一般小于 300℃，形成富 Zn 硫化物；黑烟囱的温度大于 300℃，形成富 Cu 硫化物（Hayman and Mac Donald，1985）。大西洋慢速扩张中心形成硫化物和硫酸盐的热水温度由 140℃ 到大于 200℃，冲绳海槽成矿热水的温度为 300℃（浦道徹郎，1990）。现代地热田热水温度为 80～360℃（Ellis，1979；White，1981），其中地表温泉多在 100℃以下，Salton 湖钻井中水温达 360℃，油气田水一般为 30～130℃。对各种古成矿热液温度估计的范围为 90～350℃（Russell，1983），但硫化物沉淀温度范围主要为 150～250℃。

成矿热液的压力一般低于 10^2MPa。如果按热水对流房最大深度 10～15km 推算（相当于韧脆性构造层），压力仍小于 3×10^2MPa。洋脊喷口水深约 2000～3000m，最大压力仅为 0.3×10^2MPa。依盐度（$w_{NaCl\ eq}$，下同）为 15% 计算，大陆边缘成矿热液的压力只有 35×10^5～320×10^5Pa。

已测定的现代热水 pH 值与推测的古热水 pH 值相似，一般在 3.5～6.5 间。由于温度与 K_w 的线性关系，故高温时 pH 为 5.2～6.5 的水仍偏碱性，在 pH 为 3.39～4.3 时才偏酸性。100℃时中性水的 pH 值为 6.2。因此，除在近地表处因氧化作用使少数热泉水呈酸

性外（pH 在 2 左右），主要成矿热液的酸碱度变化并不大。

成矿热液的盐度和 E_h 值与热水的演化及存在环境有直接关系（Lydon，1983）。根据卤水池中卤水的密度只有大于海水密度时才能保证卤水的稳定性的特征，估计 200℃时卤水盐度应为 15%，250℃时为 18%。这一盐度范围与现代的成矿热液测定值以及沉积岩中 SEDEX 矿床气液包裹体测定值大体相当，说明成矿热液并不一定必须是高盐度的。热液的 E_h 值控制了热液中离子团的组成，因此，大本（1972）利用矿物组合及溶液中水溶性离子团的组成来判断 E_h 值。

1. 热液中主要离子成分

（1）主要阳离子类型　Na^+、K^+、Ca^{2+} 是各种热水中的主要阳离子，其次为 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+} 及微量的 Li^+、Rb^+、Cs^+ 等（Ellis，1979）。K/Na 比值是热水温度最灵敏的指标。另外，也可用 Na、K、Ca 含量估计地热田热储，但必须用 Mg 修正。与 Ca 相比，Mg 在高温水中的含量是很低的，在低温水（＜250℃）中才显著增高，此时才会有镁铁碳酸盐的沉淀。如其与绿泥石共生，则说明水中 Fe 含量也有增加（Fourniner，1981）。

（2）阴离子类型　主要为 Cl^-，其次为 CO_3^{2-}、HCO_3^-、F^-、$H_2SiO_4^-$、BO_4^{3-} 等，而 HS^-、SO_4^{2-}、S^{2-} 等受热水 E_h 值控制。可见，除 Cl^-、F^- 外，其他阴离子均与 CO_2、H_2S 在热液中的动态有关。阴离子在热液中主要作为金属络合物的配位体存在，其浓度显著影响热液的运载能力。

（3）SiO_2　在浓度很高时，可能主要为分散系形式。SiO_2 的溶解态有多种，如 $SiO_2 \cdot nH_2O \cdot OH^-$、$SiO_2 \cdot nH_2O$、$Si(OH)_4$、$Si^{4+}$ 等。它是热液中重要的 pH 缓冲剂。SiO_2 的多形变体的溶解度与溶解盐类的浓度和 pH 无关，而与温度关系密切。在高温水中 SiO_2 以含水亚稳结晶质和非晶质形式存在，当温度降至 250℃时，单晶首先过饱和晶出，而非晶质仍处于非饱和状态，在 100～200℃时非晶质才沉淀（Holland and Malinin，1979）。

2. 溶解气体成分

已知的有 CO_2、H_2、CO、CH_4、N_2、H_2S、NH_3 等，低温热泉中还有 Hg、I、B 的气体。已建立的一个标志 R（还原系数）等于 $\frac{H_2 + CH_4 + CO}{CO_2}$。

在 450℃时，热液中的 CO_2 与 H_2O 完全混合；较低温度下，CO_2 与 HCO_3^-、CO_3^{2-} 处于平衡状态，并且对 pH 起缓冲作用。多数热液的 H_2S 浓度并不高，高温时硫以 SO_4^{2-} 形式为主。热液中的 CH_4 是多种成因的，包括生物成因、热成因和非 生物成因（Schoell，1988）。

3. 金属成分及存在形式

热液中的金属成分很大程度上取决于其流经的岩石系统。热液中含量差异较大的金属元素有 Fe、Mn、Co、As、Sb、Ag、Hg、Au 等，其次为 Cu、Pb、Zn、Cd、Tl、Ga、Ge 等。金属在热液中如果仅以简单离子形式存在，将很难达到必要的成矿浓度（Barnes，1979），而络合物形式则能保证其迁移的稳定性及运载量。无机金属络合物的配位体有 $[Cl]^-$、$[HS]^-$、$[CO_3]^{2-}$、$[H_2S]^0$、$[NH_3]^0$、$[OH]^-$、$[H_mMO_n]^{p-}$、$[S_2O_3]^{2-}$、$[CN]^-$ 等以及它们的混合物。有机络合物的配位体为羧酸、硫醇、有机硫化物及其他极性官能团，但金属有机络合物在 150℃以下时才是稳定的，在接近 200℃时为准稳定的。氨基酸和腐殖酸类热稳定性差，只能在常温下才能作配位体。

影响金属无机络合物类型及稳定性的因素主要是温度和 CO_2、H_2S 的浓度及溶液的 pH 值。温度高于 250℃ 时，除 Cl^-、HS^-、H_2S、OH^- 外，还有 NH_3、F^- 参与。低温时 $S_2O_3^{2-}$、S^{2-}、SO_3^{2-}、CN^-、SCN^-、PO_4^{2-} 及 Se、Te、As、Sb、Bi 的水合离子团在局部将起到重要作用。接近 400℃ 时，络合物可能以分子型为主，因而稳定性最强。酸性贫硫热液中主要为氯化络合物，其运载力是其他络合物的 5～10 倍（Krupp，1990）。中酸性富硫热液中以含硫络合物为主，弱碱性富 CO_2 热液中会出现碳酸络合物（［$PbCO_3$］等）。

二、沉积岩中含金属热液系统的物理化学效应

沉积岩中的含金属热液主要来源于沉积物孔隙水及封存水、成岩化学反应产生或交换的水、区域性盆地流体流入和变质脱水反应提供的水。它们在沉积盆地演化中发生对流，并派生出成矿热液。当其沿构造通道上升，并被排放到通道口附近的水下洼地中时，就形成了沉积岩中的 SEDEX 矿床。

这一水热系统演化的第一阶段为流体聚集阶段，成岩孔隙水最初是低温的，呈弱碱性（pH=7～8），具正 E_h 值，Na/K 值和 Fe^{3+}/Fe^{2+} 值都较高，并富 SO_4^{2-}。随埋深的增大，温度的升高，将发生一系列矿物相的转变，并发生脱水作用，从而使流体的盐度不断增高，pH 显著下降，Na/K 值也随之减小。下面是脱水反应的一个例子：



$$15Mg^{2+} + 24H_2O + \text{伊利石} + 3SiO_2 \longrightarrow \text{斜绿泥石} + 2K^+ + 28H^+$$

当温度达到 300℃ 以上时，会形成钾长石。

水热系统在具备通道和动力时，就会发生对流，对流深度可达 10～15km。高渗透率（孔隙度）带是最适宜的通道，压力梯度、温度梯度、密度梯度等都是对流的动力。提供这些条件 的地质作用可能是一次拉张事件（拉张构造或伸展构造），它是由地壳局部的增热作用引起的。一个对流系统存在的时间取决于热异常持续的时间，推测可达 25～80Ma 以上（Russell，1983；Large，1988）。

由于岩石的热传导率很低，因此热液在从聚集到对流的过程中基本处于绝热状态。但当其进入 1km 以上浅部开放空间时，流体的物理化学状态将发生急剧变化。在小于 500m 以上时，蒸汽压力和流体体积迅速膨胀的膨胀力可能成为上升动力，因而流速会迅速增大。如果压力下降比温度下降的速度快，热液中的低蒸汽压组分将迅速逸出，以至发生沸腾。此时，热液将分为两相——酸性蒸汽相和碱性溶液相，后者的温度迅速下降，E_h 值明显增高。蒸汽相使通道发生角砾岩化和酸性淋滤蚀变（退色化、萤石化、电气石化等），溶液相随之产生绢云绿泥石化、硅化和铁碳酸盐化等。

喷出的成矿热液因比重大于海水而聚集于海底洼地中，在那里形成了热水沉积岩及矿石。主要热水沉积岩有钠长板岩、层纹状硅岩、铁镁碳酸盐岩（铁白云石—菱铁矿）、绿泥黄铁矿岩、重晶石岩等。热水沉积硅岩主要由晶质、微晶质石英组成，而不是由玉髓、蛋白石变质而成。弱碱性低温（100～200℃）热液中主要形成铁镁碳酸盐岩，并且可与黄铁矿共生。铁矿物的相图（图 10-2）表明，菱铁矿的稳定场受 f_{O_2} 的控制，在黄铁矿沉淀前后均可形成菱铁矿。弱碱性溶液中只要有一定量的 Fe^{2+} 和 S^{2-}，就会形成绿泥石、黄铁矿。$BaSO_4$ 则因 f_{O_2} 的升高而发生沉淀。钠长石板岩则可通过交代粘土矿物和碎屑矿物形成，温度在近 200℃ 时就可发生。

三、卤水系统硫化物沉淀的理论模型

理论上卤水系统硫化物沉淀模型可分为以下三大类：①混合模型。由含硫不高的金属载流与硫混合时发生硫化物沉淀。硫的供给可以有三种来源，即含 H_2S 的流体，成岩 FeS_2，天然气硫或有机硫、含硫有机质热解放出的硫。②硫酸盐还原模型。含金属和硫酸盐的卤水被还原出还原硫而沉淀出硫化物。③还原硫模型。卤水中有金属和还原硫，当物理化学条件改变时发生硫化物的沉淀。如 pH、E_h 的变化，稀释作用，温度及压力的变化等，都可促使硫化络合物分解。

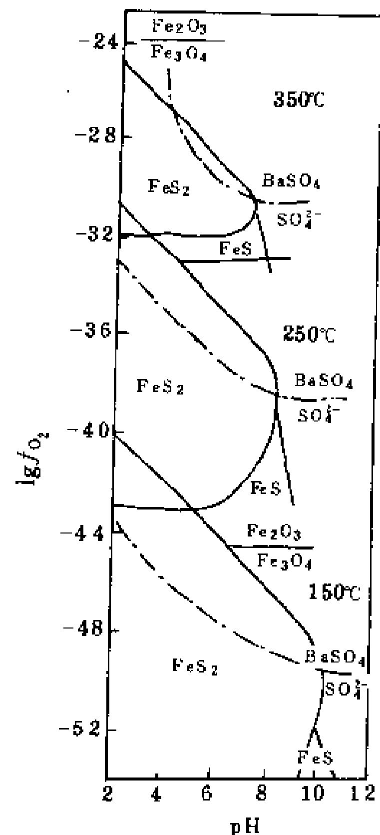


图 10-2 热水沉积铁氧化物、硫化物和硫酸盐的稳定场

大多数沉积岩中的 SEDEX 矿床硫的来源为海水硫酸盐。根据成矿温度可以把还原模型归为以下三类。

1．极低温（常温）卤水的还原模型

细菌活动温度一般在 85℃以下，最活跃区间为 30～40℃。还原硫酸盐细菌以有机化合物（乳酸盐、苹果酸等）为生长能源，以硫酸盐及氧化态化合物（SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、部分 S^0）为电子受体，以 H_2S 为呼吸的排出物（Krumneim，1983）。此外，菌株的氢化酶也可还原出 H_2S。

2．低温卤水的还原模型

100～150℃的卤水，在含 Mg^{2+} 时，CH_4 与硫酸钙反应即可形成硫化物。反应式为：

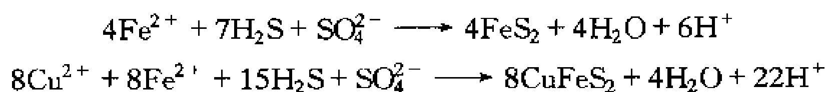


$$2CaSO_4 + Mg^{2+} + 2CH_4 = CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+} + 2H_2S + 2H_2O$$

$$CaSO_4 + Me^{2+} + CH_4 = MeS + Ca^{2+} + CO_2 + 2H_2O$$

3．中高温卤水的还原模型

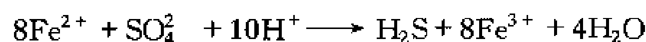
在 200～300℃时，Fe^{2+}、Cu^{2+} 的络合物在 H_2S 存在时使 SO_4^{2-} 还原，形成黄铁矿和黄铜矿：



$$4Fe^{2+} + 7H_2S + SO_4^{2-} \longrightarrow 4FeS_2 + 4H_2O + 6H^+$$

$$8Cu^{2+} + 8Fe^{2+} + 15H_2S + SO_4^{2-} \longrightarrow 8CuFeS_2 + 4H_2O + 22H^+$$

玄武岩与海水反应，在 250℃以下时，Fe^{2+} 可以还原 SO_4^{2-}：



$$8Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 10H^+ \longrightarrow H_2S + 8Fe^{3+} + 4H_2O$$

此外，在 150～250℃时，有机化合物的还原作用也是不可忽视的。

含硫络合物的分解无疑是使硫化物沉淀的一个重要过程。这一反应首先是复杂络合物的水解作用，之后是简单络合物的分解：



$$Me(HS)_3^- \longrightarrow MeS + HS^- + H_2S\ (水)$$

控制这一过程的主要因素是温度、压力、pH、配位体浓度及稳定性。

硫化物的沉淀除需要一定浓度的还原硫外，温度、压力、f_{O_2}、pH、E_h、浓度等物理化学因素也是十分重要的。温度对硫化物的稳定场有显著影响，它的变化控制硫化物的矿物组合。实验证明，压力变化虽不如温度变化那样重要，但在等热时，Fe、Zn 硫化物的溶解度随压力的降低而升高。f_{O_2} 与 pH 控制热液中含硫水溶原子团的类型，因而也控制硫化物的沉淀。在中温碱性氧化卤水中，硫以 SO_4^{2-} 为主要存在形式，在还原碱性卤水中以 S^{2-} 为主，在还原酸性卤水中以 H_2S 为主，在还原中性卤水中以 H_2S^- 为主。硫的不同的存在形式决定不同的矿物共生组合。

四、热水沉积物沉淀后的化学变化

热水沉积物沉淀后即进入成岩作用及极低级变质作用（Frey，1987）阶段。两阶段的温度界限大约为 150℃左右。成岩阶段的主要作用是压实、胶结和石化，并以出现板状节理而告终。自成岩开始，岩石在矿物相、典型组构、有机质成熟度、煤级等方面均发生了显著变化，反映了其物理化学状态的改变（表 10-2）。成岩阶段至极低级变质阶段发生的矿物相变及矿物间的交代现象，指示了此间的化学变化。

表 10-2　沉积后地质阶段的划分及标志

阶段		沉积阶段	成岩阶段	极低级变质阶段	低级变质阶段	中级变质阶段
温度（℃）		20～80	150	350～450	550～650	
组构	风化					
	压实					
	胶结					
	石化					
	极状节理					
	片理					
	线理					
矿物相		方沸石＋石英→钠长石＋水 玻璃结晶、片沸石→浊沸石＋葡萄石→阳起石＋蓝闪石＋斜长石 蒙脱石→伊利石＋白云石→绿泥石＋钠长石＋方解石→黑云母＋斜长石				
有机质成熟度		未成熟→成熟→极成熟				
烟级		泥煤→泥烟煤→烟煤→无烟煤→超无烟煤→半石墨→石墨				

某些沉积岩中的 SEDEX 矿床顶部富铅是压实过程中产生的孔隙水向上穿过含金属沉积层时发生金属再沉积的结果。卤水与孔隙水的化学性质有一定差异：后者盐度低，E_h 高；前者以 Zn、Pb 氯化络合物为主，后者以更稳定的硫酸盐络合物为主，因此孔隙水中有较多的 Pb。这一设想已得到了红海 AtlantisⅡ号海渊含金属沉积物特征的证明。此外，循环水还搬运了一定量的铜，从而使此类矿石中铜矿化显示出晚期形成的特征（Lydon，1983）。

成岩阶段和极低级变质阶段产生了金属矿物世代和组构的变化。含铜页岩中斑铜矿交代辉铜矿后又为黄铜矿交代，莓球状黄铁矿自行晶化后又为方铅矿胶结，某些矿物的生长

结构等，都是此间的特征组构。矿物世代总体可划分为两个，分别形成两个矿物系列：第一为赤铁矿-辉铜矿、铜蓝和斑铜矿系列（$FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Cu_2S \rightarrow CuS \rightarrow Cu_5FeS_4$）；第二为黄铜矿、方铅矿、闪锌矿系列（$PbS \rightarrow ZnS \rightarrow FeS_2$）。

碳酸盐岩中的块状硫化物矿化带沉积后的主要物理化学过程体现在对原生孔隙的保留和改造上，包括碳酸盐的多型相变、重结晶、贱金属进入碳酸盐晶格、碳酸盐的溶解作用等。原生文石和高镁方解石相变为方解石和白云石时，体积约缩小 10.5%。交代鲕粒使 Fe 从碳酸盐中析出，而 Zn 进入晶格。缝合作用造成了硫化物的充填。扩容过程形成了 Zn-Fe 白云石和硫化物混合物。硫化作用可使含金属碳酸盐体积缩小 50%，释放出 CO_2，并促进重晶石、钠长石、硫化物浸染体及结核体的形成。岩溶作用对形成硫化物莓球体也是十分重要的（Kucha，1988）。

第四节　我国若干热水沉积矿床

一、广西中部泥盆系多金属-重晶石矿床

广西中部来宾—武宣—象州地区（简称来武象区）属华南褶皱带，基底是浅变质的寒武-奥陶系细碎屑岩，其上不整合覆盖有泥盆系—三叠系的海相地层。泥盆系中赋存有多金属-重晶石脉状矿床和层状重晶石矿床。

来武象区的泥盆系岩相分异明显，据岩石组合和生物化石分出以碳酸盐为主、以底栖壳相化石为特点的象州型浅水台地相区和以细碎屑岩、硅岩为主含浮游化石的南丹型盆地相区，多金属-重晶石矿床出现在岩相过渡带偏盆地相的一侧（图 10-3）。

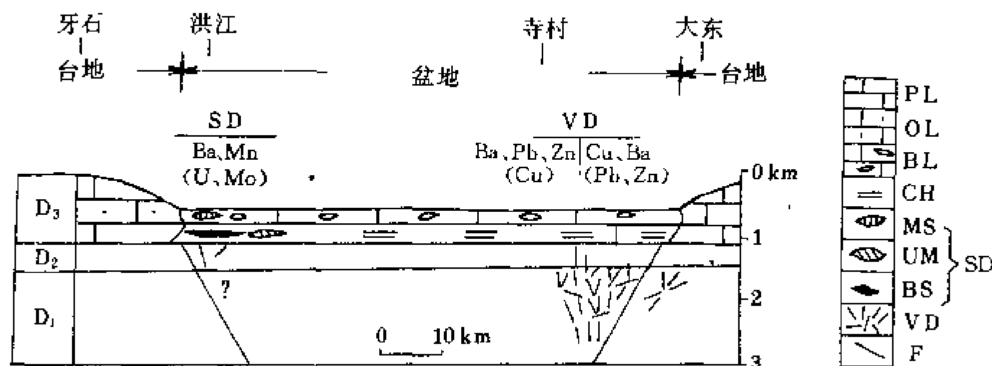


图 10-3　层状重晶石矿与脉状多金属重晶石矿分带性概略剖面

（带括号者表示次要的矿或矿化）

PL—生物碎屑灰岩、生物灰岩；OL—鲕状灰岩；BL—条带状和瘤状灰岩；CH—硅岩；MS—锰矿化层；UM—层状铀钼矿（矿点）；BS—层状重晶石；VD—脉状多金属重晶石矿；SF—断裂；BPZ—铅锌重晶石脉状矿；Cu—脉状铜矿；Ba—脉状重晶石矿；PZ—脉状铅锌矿；SD—层状矿床（化）

据陈先沛等（1987、1988）的资料，来武象区的多金属-重晶石矿床为典型的热水沉积矿床，主要根据如下。

（1）研究区在泥盆纪时，壳幔相互作用活跃，形成一系列浅水台地和深水盆地相互交

错的构造地貌格局，发生了多期次以玄武岩浆为主的火山喷溢活动。多金属-重晶石矿床与同沉积构造有密切关系。

(2) 多金属-重晶石矿床有铜多金属脉状矿床、铅锌脉状矿床、铅锌-重晶石脉状矿床、单重晶石脉状矿床和层状重晶石矿床等类型。平面上，多金属脉状矿床靠近主要的区域断裂带；地层剖面中，多金属脉和重晶石脉集中于下泥盆统上部，层状重晶石在上泥盆统下部，脉状矿在层状矿层位之下，平面上不超出层状矿的位置。脉状矿延深，从铜多金属矿的350m到铅锌矿的250m，再到单重晶石脉的100m，具依次递减的特征。

(3) 从铅锌-重晶石脉到单重晶石脉到层状重晶石矿，若干元素（如Pb、Zn和Sr）的含量、成矿温度（包裹体温度、硫同位素平衡温度和沥青反射率测温）和包裹体成分有规律地变化（图10-4）。重晶石的组构（脉状矿为伟晶、巨晶，层状矿为粗晶、微细晶）有与环境相应的变化。脉状矿的围岩蚀变以硅化最明显，面层状矿产于硅岩之中。

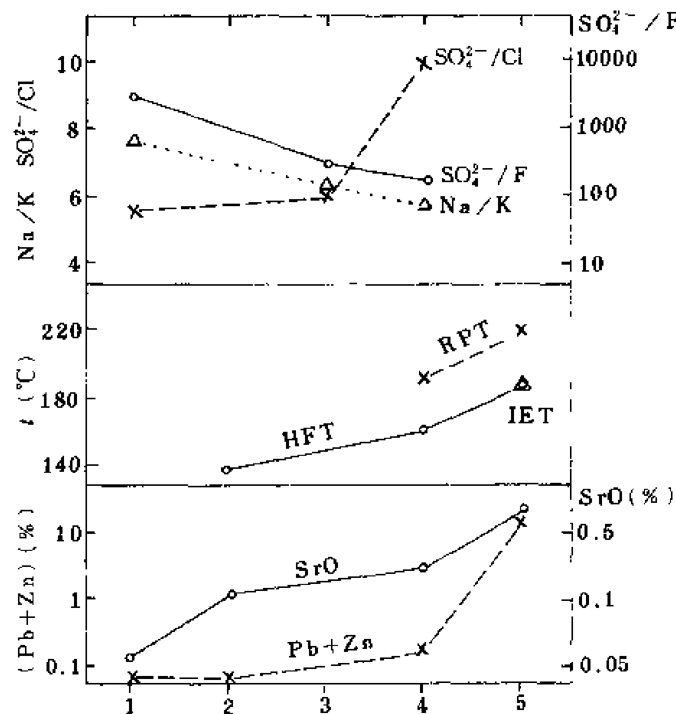


图10-4　矿石类型与地球化学参数关系

IET—硫同位素平衡温度；HFT—包裹体均一温度；RPT—沥青反射率温度。1—层状微晶重晶石；2—层状球粒重晶石；3—脉状微粒重晶石；4—脉状粗、巨晶重晶石；5—多金属重晶石脉

(4) 层状重晶石产在厚150m的硅岩层中，硅岩层为区域性地层单位（榴江组）。重晶石层稳定延长超过2km，并与硅岩整合。剖面上，以块状微细晶重晶石为核，两侧较对称地出现条纹状、条带状、球粒状等构造类型（眼式结构）。在层状重晶石层位中，尚有铀钼矿化、锰碳酸盐矿化。层状重晶石矿平均含$BaSO_4$ 90%左右，硅岩中SiO_2占90%以上，均为较纯的化学或生物化学沉积。

(5) 脉状重晶石的$\delta^{34}S$值为26‰，层状重晶石为29‰，均落在上泥盆世海水硫酸盐

$\delta^{34}S$值变化范围（19‰～29‰）之内，而与含脉状矿的下泥盆统海水硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 值范围（15‰～20‰）明显不同，显示脉状与层状重晶石的亲缘关系。脉状矿中的闪锌矿、萤石、重晶石的包裹体的氢、氧同位素组成（尹汉辉等，1984）表明热液水具地层水（建造水）性质。

（6）广西来武象地区多金属-重晶石矿的概略成矿模式如图 10-5。

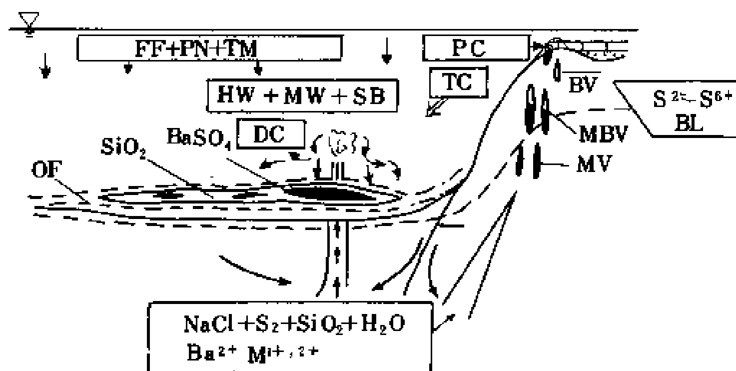


图 10-5　热水沉积的多金属重晶石矿床的概略成矿模式

FF—凝灰物质；PN—浮游生物及碳酸盐；TM—陆源细碎屑物；HW—热水；MW—海水；SB—重晶石及氧化硅；DC—密度流；TC—浊流；PC—碳酸盐台地；OF—盆地灰岩及有机粘土；BV—重晶石脉；MV—多金属脉；MBV—多金属重晶石脉；BL—S^{-2}—S^{+6}界面；$M^{1+,2+}$金属阳离子

二、广西泥盆系锡-多金属矿床

广西南丹河池地区泥盆系沉积区靠近江南古陆西南缘，是在基底断裂基础上形成并发育在碳酸盐台地间的裂陷海槽系的一部分。这一海槽在早泥盆世益兰期开始出现，在中泥盆世和晚泥盆世得到进一步发展，其沉积相类型有深水含竹节石泥岩相、泥灰岩相及硅质岩相。大厂锡-多金属矿床即主要产于这一沉积区上泥盆统榴江组中。

大厂锡-多金属矿床有层状及脉状的两类，最大的矿体为与地层整合产出的层状矿体，由石英-锡石-硫化物薄层、硫化物-钾长石-锡石薄层和锡石-石英薄层组成。整个含矿层内各种岩石和矿石都具有非常发育的条带状构造。韩发等（1989）详细研究了与矿床有关层位的岩石组合，发现最大的层状矿体产在两个以硅质岩为主的层位中，指出主要容矿岩石硅质岩是在海底形成的热水沉积岩。

本区硅质岩由 85%～90%的微细粒石英组成，细条带状硅质岩中含有数量不等的硫化物、电气石、长石、绢云母、方解石等杂质矿物，电气石层纹发育是其重要特点。在岩石化学成分方面，以 TiO_2、Al_2O_3、K_2O、Na_2O、MgO 含量相对较高，且 Al_2O_3 与 TiO_2 间存在相关关系明显区别于生物成因硅质岩。含矿层中所见的条带状含钾长石或富钾长石岩石、条带状含电气石岩或电气石岩常与条带状硅质岩呈过渡关系，也是重要热水沉积岩。岩石中的钾长石一般含 Ba 较高，电气石以富镁为特征，MgO 达 7.71%～10.5%，Fe/（FeO + MgO + MnO_2）平均为 0.18，这些特点也为含矿岩石的海底热卤水成因提供了重要信息。

严格产于热水沉积岩层位内的层状矿床中有软沉积滑动变形构造，出现在最下部含矿硅质岩层内的多处含锡石角砾岩还被认为是热水系统的一些喷口。总之，本区层状矿体有

比较充分的理由认为是同生沉积成因的。大厂矿床除了层状矿化外还有网脉矿、脉状矿化，它们与层状矿化间既有联系又有差别。对矿化特征、金属组合（锡、铅锌、锑等）和锡石微量元素的研究表明：不同类型矿化形成于不同期次，具有不同成因；该区矿床具层控性质，又受到了后期岩浆-气液作用的叠加（涂光炽等，1988）。

三、南秦岭泥盆系铅锌银矿床

南秦岭泥盆纪地层中的铅锌银成矿带东西延伸近600km，拥有厂坝、李家沟、邓家山、毕家山、铅硐山等大型铅锌矿床，银硐子大型银矿床和其他许多中小型铅锌矿床。南秦岭泥盆系主体属于扬子板块北部被动大陆边缘沉积体系，南带和中带主要为滨海、浅海相碎屑岩和台地相碳酸盐岩，北带出现外陆棚或陆坡区深水、半深水环境的具复理石韵律的细碎屑岩和泥岩。铅锌银矿床主要产于北带和中带，含矿的中、上泥盆统中热水沉积岩与硫化物矿石密切伴生。

本区热水沉积岩有不同的产状和多种多样的岩石成分。层状的钠长石石英岩、石英钠长石岩、钾长石岩、铁白云石岩、重晶石岩等产于含矿层的不同部位（薛春纪等，1990）。一种情况是，几种岩石与硫化物矿石的韵律薄层组成矿体，具有发育的条带、层纹构造，有些石英钠长石岩中还见到微层理和粒序层理；石英钠长岩中常有均匀分布的微粒镁电气石，其含量可达5%～10%。另一种情况是，一定层位的厚层硅质岩单独构成容矿岩石，这类硅质岩呈黑色块状，由重结晶的微细粒石英组成，常含铁白云石或少量菱铁矿，少量矿物中有钠长石，发现了典型热水沉积矿物铝硅钡石。有些矿区岩石中含碳泥质层纹，其中常有黄铁矿、闪锌矿等金属硫化物的显微莓球群。岩石中的多种微量元素高于区域内正常沉积岩的几十—几百倍。容矿岩石稀土元素丰度低，配分型式与硫化物矿石的具相似特点。呈角砾状岩体产出的热水沉积岩有钠长石岩、钠长石英岩和阳起石英岩，它们产于层状矿体下盘，呈带状，或呈不规则透镜状沿断裂带分布。角砾岩中常有含量不定的黄铁矿、石英和碳酸盐类胶结物。区域内类似的角砾岩体含金，构成钠长角砾岩型金矿。

铅锌银矿体主要呈层状或似层状，泥质岩、细碎屑岩中的矿体为整合层状或大透镜状矿体。最大的厂坝矿床中的主矿体是由特征的条带状黄铁矿闪锌矿矿石或由含闪锌矿条带的重晶石岩或碳酸盐岩构成的。银硐子矿床矿层中有各种富硫化物和含硫化物钠长石岩、重晶石岩韵律条带，从底到顶金属硫化物和热液 沉积岩含量有一定规律性变化（张汉文，1991）。硅质岩中的矿体中除残留的条带状矿石外，其余矿石因构造变形期间受到改造而在形态、组构上发生了复杂的变化。铅锌矿床矿石成分一般较为简单，多数矿床锌高于铅，仅银硐子矿床以铅为主，同时有铜、银富集，构成铅银矿段和铜银矿段。银黝铜矿、硫锑铜银矿、螺状硫银矿等主要银矿物和含银矿物在硫化物条带中与细粒方铅矿、黄铜矿紧密共生。大量的矿石铅同位素数据显示高度的均匀性，基本符合显生宙造山带演化模式。层状矿体硫化物中的硫主要为海水硫酸盐型硫。

成矿带内铅锌银矿床的成矿地质背景是：在裂陷海盆内高热流影响下，在巨厚的古生界沉积柱中形成了含矿热水系统，中泥盆世期间同生断裂活动为含矿热水释放到海底创造了条件。泥岩、细碎屑岩中的矿体是热水系统在深水、半深水次级洼地中原地释放的产物。硅质岩中的矿体是在有利构造条件下热水系统迁移到急速沉陷的台缘洼地中形成的，这些地段继而发生了挤压变形，使矿床受到较为显著的沉积期后和同构造期改造。

四、内蒙古二叠系萤石矿床

内蒙古四子王旗苏莫查干敖包萤石矿床是近年来评价的，已查明中型矿床5处，矿点20余处。李士勤（1983）、曹俊臣（1987）对其作过研究和报道。

该区处于华北地块北缘，出露有元古宇、古生界的海相地层和中、新生界的陆相地层。地层中有多期火山活动产物和岩浆岩，反映该区长期处于不稳定的构造环境。萤石矿产于下二叠统西里庙组酸性火山岩所夹的板岩、灰岩地层中，在板岩、结晶灰岩夹层中有固定层位，分为下部和上部两个矿层。下矿层与板岩系底部碳酸盐层位有关，层位稳定延长40km以上。上部矿层在板岩系顶部。

萤石矿有两种产状，以层状矿为主，严格顺层整合产出，围岩蚀变不显；脉状矿或不规则状矿体较复杂，部分是岩浆、构造作用改造层状矿而形成的，常程度不同地保留有残余层状矿的结构、构造，部分脉状矿可能是层状矿同期异相物。

层状萤石矿由细晶质它形萤石组成，粒径0.01～0.64mm。矿石在外观上与结晶灰岩、大理岩不易区别，须进行室内分析和鉴定方能圈出矿体。矿石中杂质为石英、粘土及碳酸盐矿物。杂质含量和分布情况的变化使矿石呈现块状、条纹状、条带状等典型的沉积构造。脉状矿萤石晶粒粗大，有角砾状、环带状、放射状、晶簇状等组构。

矿石较纯，含CaF_2 40%～95%（平均67%），次为$CaCO_3$和SiO_2（有SiO_2超过90%的硅岩），其他成分少。矿石中BaO、P_2O_5、Sb含量高于正常丰度值。矿层围岩的F含量较高（流纹岩为0.17%～0.69%，板岩为0.20%～0.92%，结晶灰岩为0.28%～0.36%），表明形成于高氟环境。层状糖粒状萤石的包裹体中，未见气体和含子矿物的包裹体。均一法测定的温度范围为85～270℃。

李士勤（1983）、曹俊臣（1987）认为萤石矿是沉积成因的（热水沉积），形成于火山活动间歇期。该矿床可能为首例海相沉积大型层状萤石矿。

第十一章　缺氧环境与成矿作用

第一节　黑色岩系是缺氧环境的产物，黑色岩系研究的理论与经济意义

黑色岩系是指含硫化物（黄铁矿为主）和有机质较多（有机碳≥1%）的暗色硅岩、碳酸盐岩、泥质岩（含层凝灰岩等）组合（范德廉等，1987）。岩石多呈黑色、灰黑色，有时为暗灰色。它们的形成部分与生物（特别是微生物）有着密切的关系，而且代表了缺氧的沉积环境。

黑色岩系是地质历史发展过程中具重现性的时限沉积相，也就是说在地史发展过程中，缺氧环境不断地重复出现。因此，研究各时代黑色岩系的成因及各缺氧环境的形成模式对我们理解大陆地壳和洋壳的发展历史有着十分重要的意义。

现代海洋学研究表明，大洋中的溶解氧主要富集于表层海水中或透光带内，向下由于生物死亡和降解作用，O_2 逐渐变为不饱和。在中等水深处（约 150～1000m）往往出现海水中的氧含量最低层，即缺氧层。缺氧层在世界上较深海洋中均存在，但在上升流发育和生物生产率特别高的海区，缺氧层更加发育。因此，研究地史上的缺氧层和缺氧沉积物，对我们了解古海洋环境的变迁、古海水化学成分的演化具有重要意义。

近期国际地质界对白垩纪危机（指早白垩世与晚白垩世界线附近的几个广泛分布的缺氧期，即阿普第-阿尔必、森诺曼-土仑期等，下同）进行了大力研究，研究内容有缺氧事件与生物灭绝的关系，黑色页岩的韵律性沉积与米兰科维奇提出的由地球轨道变动而引起的古气候旋回的关系，缺氧事件与稀罕事件的关系等。这些研究不仅涉及到地球自身，而且涉及到地球与宇宙的关系，均具有重要的理论意义。

但是人们对黑色岩系、缺氧事件的研究和重视绝不会停止在理论研究方面，因为这些黑色岩系与能源（石油、煤、铀）、金属和非金属矿产资源（Au、Ag、Mn、Ni、Mo、Cu、Pb、Zn、V、Sn、Sb、重晶石-毒重石等）、农肥（磷、钾等）以及宝石（绿松石、祖母绿等）有密切的成因关系。

对中生代黑色岩系进行大量、系统研究的原因是这些地层是世界上油气最为富集的部分。现在，在中东发现的中生代特大油田就与当时的大洋缺氧事件有关，如果其中的黑色页岩所含的有机物都能形成油气，其储量可能为大陆和陆架区目前已知油气总储量的十倍以上（任美锷，1983）。1979 年在英国召开的“黑色页岩国际讨论会”涉及到下古生代和白垩纪的缺氧事件，26 届国际地质大会期间（1980 年）举行的“白垩纪富有机碳沉积相的性质和成因”讨论会更把研究重点置于石油的形成和寻找上。在原苏联西西伯利亚 20 个地区内的晚侏罗—早白垩世的沥青质碳酸盐-泥质-硅质岩石（巴热诺夫岩）内，已获得工业油流，其特点是生油岩与储油层一致，并已采出石油 120 万 t。在乌拉尔山西坡及俄罗斯地台东部也发现了晚泥盆世的多马尼克岩，即黑色钙质-泥质油页岩（有机碳含量

5%～15%)。在美国东部阿巴拉契亚盆地泥盆纪 Chatlanooga 黑色页岩中已找到优质天然气 $283\times10^{11}m^3$。

过去对黑色岩系中的金属和非金属矿产资源（最知名者如二叠系黑色岩系（页岩及白云岩）中的曼斯费尔德型铜矿床）报道较少，但近 10 年特别是自 1987 年成立了“含金属黑色页岩”的国际地质对比计划（IGCP254）以来，有关这方面的报道和交流迅速增加，发现了许多与黑色岩系有关的大型、超大型矿床。在我国，继发现下寒武统黑色岩系中的镍钼多元素富集层之后，又发现了震旦系陡山沱组顶部黑色页岩中的大型银钒矿床；在湘黔交界处，确定了下寒武统黑色硅岩中的超大型重晶石矿床，而且这个时代的毒重石-重晶石矿床往往成群出现，形成了湘黔桂、鄂西、陕南等重要成矿区。黑色岩系型碳酸锰矿分布于自元古宙至三叠纪的 13 个地层层位内，其中大、中型矿床的总储量占全国锰矿储量的 1/3 以上，若将其表生矿床计算在内的话则高达 48%。另外，黑色岩系中的金、银、锡、锑、铜、钒、铀等矿床在我国也均有发现，而古生代大面积分布的海相石煤更是别具一格，在此不一一赘述。

国外黑色岩系中的大型、超大型金属矿床也不乏其例。在芬兰东部地区，古元古代黑色片岩中赋存有储量达 3 亿 t 的超大型镍铜锌矿床（Loukola 和 Ruskeeniemi 等，1991)。非洲储量最大、质量最好的银矿床产于摩洛哥（Imiter 矿床)。产于上侏罗统黑色页岩系中的碳酸锰矿床有匈牙利乌尔库特矿床（Szabo 等，1980)，而原捷克斯洛伐克、德国与匈牙利交界地区的碳酸锰矿床则产于下侏罗统黑色放射虫泥灰岩中，其成因与托尔期的大洋缺氧事件有关（Fan 等，1992；Jenkyns，1991)。澳大利亚格鲁特岛超大型锰矿床(1.5 亿 t 储量）属森诺曼阶，是继沥青质富金属黑色页岩之后形成的（Frakes 等，1984)，可能与中白垩世的大洋缺氧事件相呼应（Fan 等，1992)。世界上铅、锌金属储量大于 2000 万 t 的矿床有 6 个，其中页岩容矿型的就有 4 个，如澳大利亚的布罗肯希尔、麦克阿瑟河和加拿大的沙利文、霍华兹山口等矿床均与页岩，特别是黑色页岩有关，前三者属元古宙。加拿大塞尔温盆地和德国腊梅尔斯伯格、麦根矿床是产于古生代（奥陶纪、志留纪、泥盆纪）黑色岩系中的铅锌矿床。近期在加拿大塞尔温盆地内发现的黑色岩系型 Ni-Zn-PGE 矿床，也引起了国际同行的密切关注。黑色岩系中的大型金矿床在原苏联、美国、捷克和斯洛伐克等国均有报道。在波兰、德国广泛分布的二叠纪黑色岩系中的铜矿及多元素矿一直受到地质学家的重视。至于黑色岩系中的钒矿床、铀矿床、磷矿床、富钾岩石以及宝石矿床等的详细情况在此就不一一赘述了。

综上所述可以看出，对黑色岩系、缺氧环境与成矿作用的关系的研究不仅具有重要的理论意义，而且具有重要的经济意义，是一个生命力很强的、具有广阔发展前景的前沿课题。

第二节　黑色岩系形成的沉积环境及地球化学标志

一、黑色岩系的定义及其岩石学和岩类组合特点

国外对黑色页岩（black shale）的理解很不一致。Vine 和 Tourtelot（1969）认为黑色页岩是沉积于海相或盐湖相环境中的黑色细粒沉积岩，其物质组成有碎屑、化学沉积物及由生物沉淀的矿物和有机物，其端元组分有粘土岩、粉砂岩、灰岩、白云岩、硫酸钙、燧石、磷块岩、煤。将如此众多的端元组分统称为“黑色页岩”是很难令人接受的。Petti-

john（1975）认为黑色页岩是易剥裂的，富含有机碳（3%～15%）和硫化铁的纹层状岩石。作者基本上同意这个狭义的定义。

作者对黑色岩系定义的理解是在较长期的科研实践中逐步加深的。自60年代中期以来，当作者研究秦岭志留系铀矿和湘西下寒武统镍钼多元素层时，曾将黑色岩系定义为黑色页岩和硅岩组合（范德廉等，1973）。随着研究内容的不断扩大及研究矿种的不断增加，作者意识到黑色岩系是生物岩、化学岩和泥质岩组合，其共同特点是色黑，有机碳和黄铁矿较多，形成于缺氧条件下并与生物活动和生物地球化学元素的循环有密切联系。

黑色岩系的端元组分为硅岩、碳酸盐岩和泥质岩，后者是粒径小于0.062mm的、碎屑组分大于等于50%的岩石的总称，其中包括层凝灰岩等岩石。这些岩石的相应变质岩为黑色石英硅岩、大理岩及板岩、千枚岩、片岩。另外，黑色碳酸盐岩尚可据方解石、白云石含量区分为灰岩和白云岩，而黑色泥质岩可据粉砂（或粘土）含量区分为粉砂岩、泥岩、粘土岩、页岩等。因此，黑色岩系实际上包括十几种岩石类型（图11-1），这里就不详细讨论各类型岩石的详细分类了。

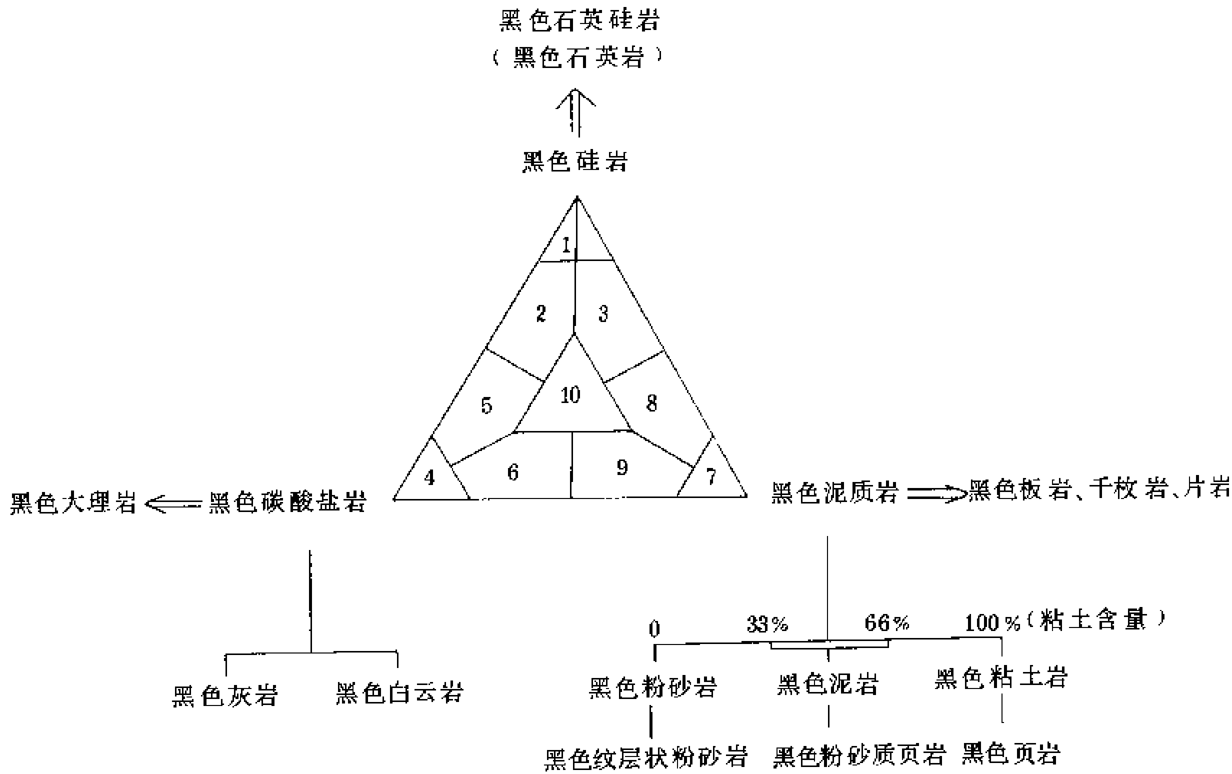


图11-1　黑色岩系岩石类型及岩类组合图解

1—黑色硅岩为主；2—黑色碳酸盐岩-硅岩组合；3—黑色泥质岩-硅岩组合；4—黑色碳酸盐岩为主；5—黑色硅岩-碳酸盐岩组合；6—黑色泥质岩-碳酸盐岩组合；7—黑色泥质岩为主；8—黑色硅岩-泥质岩组合；9—黑色碳酸盐岩-泥质岩组合；10—黑色硅岩-碳酸盐岩-泥质岩组合

黑色岩系的定义与原苏联学者提出的碳质建造比较接近。在中国，黑色岩系厚度有时较小，一般仅几米至20m。例如，鄂西陡山沱组底部的黑色页岩和凝灰质细粉砂岩厚度只有5m左右，其顶部的含银-钒黑色页岩厚仅4～16m；川东北陡山沱组黑色页岩-含泥白云

岩组合（含碳酸锰矿层）厚27m等。如此薄薄的黑色岩系称为建造是比较困难的。因此，作者也舍弃了曾经用过的暗色沉积建造的名称（Fan等，1984)。黑色岩系的某些岩石与目前沉积学界经常出现的“细粒沉积岩”以及“极细粒沉积岩”也有某些相似之处，但是这些名称不仅过长，而且毫无成因意义，看来也是比较难以采用的。

黑色岩系具有不同的岩类共生组合，代表不同的沉积环境并赋存有不同类型的矿床。就作者研究的中国黑色岩系而言，岩类共生组合总体来说可以分为以粉砂岩为主的、以页岩为主的、以硅岩为主的、以碳酸盐岩为主的，以及它们相互之间的搭配，并可进一步细分为以下几类。

(1) *以黑色粉砂岩为主的组合* 主要是富钾凝灰质细粉砂岩（即富钾岩石)，呈薄板状（3～5cm）及纹层状（0.1～0.3cm)，代表海侵初期相对较浅水的缺氧环境。富钾细粉砂岩可用作钾肥，也是磷块岩的容矿岩石，主要分布于鄂西。

(2) *黑色粉砂岩-页岩-白云岩组合* 常含磷结核、重晶石-黄铁矿结核，其下多为磷块岩、磷透镜体，其上多为黑色纹层状泥质硅质岩，代表相对较浅水的大范围缺氧环境。岩石多呈纹层状、页片状，黄铁矿、有机质呈纹层或条纹产出。本组合分布于15个省区并赋存有镍钼多元素层、铀矿层、石煤及钒矿层。

(3) *以黑色页岩为主的组合* 主要有下震旦统上部间冰期的黑色页岩和中奥陶统黑色页岩。前者以纹层状为主，有时有粉砂岩薄层或透镜体产出，并常富含黄铁矿纹层(黄铁矿可为莓球及显微球粒)；后者具微细水平层理及条带状、致密状构造，并以富含玉髓球粒(粒径小于0.15mm)及莓球状、显微球粒状、晶粒状黄铁矿为特征。前者为具广泛分布的缺氧环境的产物；后者则分布局限，并与氧最低带的发育有关。本组合内赋存有碳酸锰矿床。

(4) *黑色白云岩-页岩组合* 主要由黑色页岩与深灰色白云岩的互层组成，形成于海退期。黑色页岩多由纯伊利石组成，含有机碳3.89%，有时含少量白云质，纹层、页理发育，极易剥开。白云岩呈致密状、纹层状，由重结晶菱面体状或粒状白云石组成，含有机碳1.25%。上述两类岩石均具硫化物纹层及重晶石-黄铁矿小透镜体，并均为银、钒矿石。

(5) *黑色页岩-泥质白云岩组合* 岩石均呈致密状、纹层状，黄铁矿含量较低。有时泥质白云岩具粉砂状结构。本组合形成于相对较浅水的缺氧环境中，是碳酸锰矿石的围岩，主要分布于鄂西上震旦统陡山沱组顶部。

(6) *黑色页岩-硅岩组合* 本组合以SiO_2含量高为特征，不仅岩石类型主要为硅岩，而且其伴生页岩也主要是硅质页岩。岩石多呈致密块状、纹层状、条带状。黄铁矿和有机碳的含量相对较低（有机碳约1%)。黑色硅岩中微生物残余结构较多，有机质常形成黑色条带或纹层。岩石形成于较深水缺氧环境中。与之有关的矿床有下寒武统重晶石矿床和泥盆、二叠系含锰灰岩。

(7) *黑色石英岩-板岩、黑色石英岩-千枚岩及黑色石英岩-片岩组合* 为秦岭志留系黑色硅岩-泥质岩的变质岩岩石组合。其中赋存有重晶石矿床和金矿床。

总之，黑色岩系中的各类岩石可以形成于海相或陆相环境中，水体的深、浅对其形成无太大影响，岩石构造以纹层状及条带状为主，反映其形成于水动力弱、水体滞流的环境中，并有生物的积极参与。因此，黑色岩系主要形成于滞流的、缺氧的、沉积速度较缓慢的条件下。

Созинов等（1984）曾将碳质建造划分为陆源碳质型、碳酸盐碳质型和硅质碳质型三

类，与作者对黑色岩系的定义和分类基本一致。

Горбачёв 等（1981）将碳质建造划分为：①碳质-陆源建造；②硅质-陆源建造；③硅质-碳酸盐-陆源建造；④硅质-碳质建造；⑤碳酸盐-碳质建造（又分碳酸盐建造和碳酸盐-蒸发岩建造）。他对上述建造的岩石学、地球化学特征及其形成的沉积环境作了分析讨论，在此不赘述。

Stribony 等（1990）通过化学分析及矿物定量分析将黑色岩系中的细粒沉积岩（粒径小于 0.02mm）划分为 20 类。图 11-2 中，上方三角形内的岩石为黑色岩系（有机碳高于 1%），下方三角形为浅色岩系（有机碳低于 1%）。

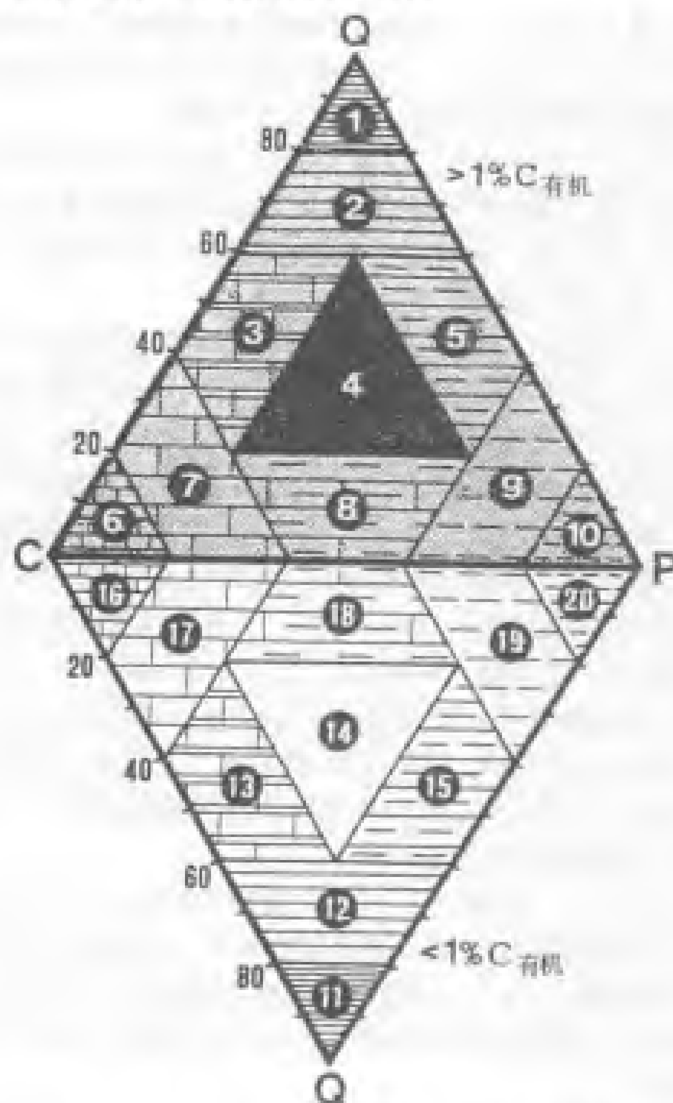


图 11-2 黑色岩系中细粒沉积岩的分类和命名

（据 Stribony 等，1990）

Q—石英；P—层状硅酸盐矿物；C—碳酸盐及其它矿物。1—富有机碳燧石板岩；2—黑色硅质页岩；3—黑色碳酸盐质-硅质页岩；4—黑色页岩；5—黑色泥质-硅质页岩；6—富有机碳碳酸盐岩；7—黑色碳酸盐质页岩；8—黑色碳酸盐质-泥质页岩；9—黑色泥质页岩；10—富有机碳泥质岩；11—燧石板岩；12—硅质页岩；13—碳酸盐质-硅质页岩；14—页岩；15—泥质-硅质页岩；16—碳酸盐岩；17—碳酸盐质页岩；18—碳酸盐质-泥质页岩；19—泥质页岩；20—泥质岩

二、地球化学标志

在沉积地球化学研究中，人们往往利用微量元素含量、元素对、REE、有机质、稳定同位素等来研究沉积相、盐度及氧化还原环境。

黑色岩系既可形成于海洋中，又可见于湖泊内；既可形成于大面积大洋缺氧环境中，又可沉积于分层的缺氧盆地内，还可以形成于因细菌的活动而造成的缺氧环境中。因此，上面所列的地球化学标志也可应用于黑色岩系的环境解释中。

尽管沉积地质学和古生物学研究，诸如对盆地的分析，对岩类组合、沉积组构、沉积-成岩矿物学的研究及古生物种属的确定等，是区分沉积环境的主要决定性手段，但沉积地球化学研究，特别是由地球化学理论导引出来，又由先进手段测定出来的某些数据，如 REE、稳定同位素（C、S、O）、有机质的数据及生物标志物等，也对沉积环境的判别、成岩作用的解释以及沉积物源的确定具有重要意义。例如，黑色岩系中成岩早期微生物的生物化学作用对碳酸锰矿石的形成和富化主要是通过碳同位素研究来阐明的。

1. 微量元素

硼是人们最早提出来用以确定古盐度及区分海、陆相的元素之一。由于测定矿物以伊利石为最佳，从而提出了校正硼含量（将岩石中的硼含量换算成伊利石中的硼含量）和相当硼含量（相当于 K_2O 为 5%的硼含量）等概念。Walker（1968）等认为：相当硼含量大于 400×10^{-6}反映超咸环境，$300\times10^{-6}\sim400\times10^{-6}$反映正常海相环境，$200\times10^{-6}\sim300\times10^{-6}$为半咸水环境，小于 200×10^{-6}则为低盐度环境。而 Harder（1970）则认为：高盐度环境中 B 含量大于 1000×10^{-6}，正常海水中 B 含量为 100×10^{-6}，微咸或淡水环境中 B 含量小于 80×10^{-6}。Potter 等（1963）认为古代和现代的海相及淡水相粘土中的 B 与 V、Co、Ni、Li、Ga 的分配状况不同（图 11-3），因此建议用 B-V 图解来区分海相与淡水相。我们曾用此讨论桃江锰矿床含矿岩系（中奥陶统）的沉积环境（饶雪峰等，1990）。由于硼的含量受诸多因素的影响，因此以硼含量作为古盐度的标志时应注意分析其影响因素。

元素对比值中的 Sr/Ba 比值在海相泥质岩中大于 1，在陆相泥质岩中小于 1，在海相灰岩中大于 10（Ernst，1970）。V/Cr 比值大于 2 为还原环境，小于 2 为氧化环境（Krejci-Graf，1964）。Seibold 等（1982）认为古老黑色岩系中的 V/Cr 比值比现代的高，如渐新世页岩中的 V/Cr 比为 1.09，下侏罗统里阿斯期页岩的为 0.84～2.1，泥盆纪页岩的为 1.33。Гурвиг（1980）认为 V/Cr 大于 1 时，有机质多为腐泥型。

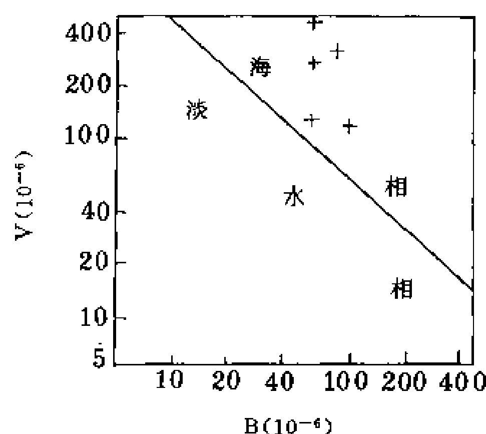


图 11-3　黑色岩系的 B-V 图解

（据 Potter, 1963）

+号表示桃江中奥陶统黑色岩系投影点

Wasmund（1930）研究了不同程度缺氧环境中沉积物内的特征微量元素，发现在少氧的暗色腐殖质淤泥中 Cr、Co、I 最为典型，且 V/Cr = 1；在无氧的腐泥质页岩中 Cu、Ni、V、Mo 以及 Pb、Zn 为特征元素，V/Cr = 2～10；P、Tb、U 等为过渡带的典型元素。

但是，在用微量元素解释古环境时要特别

注意微观研究与宏观研究的结合，元素地球化学研究与岩矿研究的结合，并应考虑物质来源、成岩过程和有机质的作用。如硼的含量高既可反映高盐度沉积环境又可反映火山喷发作用。黑色岩系常富含重晶石，从而大大降低海相泥质岩中的 Sr/Ba 比值等。

2．稀土元素（REE）

对沉积岩特别是黑色岩系稀土元素的研究相对于对岩浆岩、变质岩稀土元素的研究来说是比较薄弱的。Haskin（1966）及 Herman（1970）分别对欧洲页岩和 36 个古生代页岩作了稀土元素分析，其 $\sum$REE 分别为 229.78×10^{-6} 及 258.20×10^{-6}，$\sum$Ce/$\sum$Y 分别为 3.78 及 3.20。Ронов（1974）对地台区及地槽区的砂岩、页岩、碳酸盐岩的稀土元素进行了系统研究，得出地台区页岩平均 $\sum$REE 为 100×10^{-6}，$\sum$Ce/$\sum$Y 为 3.76，碳酸盐岩的为 25×10^{-6}，$\sum$Ce/$\sum$Y 为 2.94；地槽区页岩平均 $\sum$REE 为 154×10^{-6}，$\sum$Ce/$\sum$Y 为 2.67，碳酸盐岩中为 37×10^{-6}，$\sum$Ce/$\sum$Y 为 2.39。我国南方下寒武统黑色泥质岩（粉砂岩及页岩）中 $\sum$REE 平均值高于俄罗斯地台和地槽区页岩平均值，而更接近于北美地台页岩平均值，但以 $\sum$Ce/$\sum$Y 比值低为特征；碳酸盐岩中的 $\sum$REE 平均值也高于俄罗斯地台和地槽区，其 $\sum$Ce/$\sum$Y 比值也较高（表 11-1）。下寒武统黑色岩系中的镍钼多元素层以富含 REE（总量 $375\times10^{-6}\sim809\times10^{-6}$）及较低 $\sum$Ce/$\sum$Y 值（1.58～1.95）为特点；而磷质岩石中 $\sum$REE 为 $209\times10^{-6}\sim476\times10^{-6}$，$\sum$Ce/$\sum$Y 为 1.21～2.03（表 11-1）。

表 11-1　我国南方下寒武统黑色岩系及矿石中稀土元素总量及 $\sum$Ce/$\sum$Y 值

岩石	标本号	名 称	ΣREE	ΣCe/ΣY	标本号	名 称	ΣREE	ΣCe/ΣY
Ni-Mo多元素层	G115A-1	Ni-Mo 多元素层	382.80	1.95	d-01*	镍钼多元素层	692.26	1.96
	XJ42	Ni-Mo 多元素层	375.91	1.83				
	H80	Ni-Mo 多元素层	582.56	1.58				
	D98	Ni-Mo 多元素层	809.30	1.78				
	平均		537.64	1.79				
磷质岩	G114	磷透镜体	209.72	2.03	d-11*	磷块岩	477.20	1.66
	D97	磷透镜体	357.85	1.23	f-074*	磷块岩	586.56	1.31
	G103B	磷结核	435.60	1.21	g-062*	磷块岩	595.80	1.32
	G102	磷块岩	476.75	1.94	f-071*	磷块岩	602.10	1.60
	平均		369.98	1.60	平均		565.42	1.47
黑色泥质岩	G103A	黑色泥质粉砂岩	210.78	1.35	36 个古生代页岩（Herrmann，1970）		258.20	3.20
	G105C	黑色泥质粉砂岩	144.73	2.36	欧洲页岩(Hashin,1966)		229.78	3.78
	G110	黑色粉砂质页岩	183.50	2.97	北美地台页岩（Hashin，1966）		189.42	3.56
	G111	黑色粉砂质页岩	226.70	2.38	地台区粘土及页岩（Ронов，1979）		100.00	3.76
	平均		191.43	2.265	地槽区粘土及页岩（Ронов，1979）		154.00	2.67
碳酸盐岩	G101	白云岩	79.38	1.91	地台区碳酸盐岩（Ронов，1974）		25.00	2.94
	G115A-2	灰岩	155.83	2.14	地槽区碳酸盐岩（Ронов，1974）		37.00	2.39
	平均		117.61	2.03				

表中带 * 号者据吴六汀等，其余由作者提供。

稀土元素一般呈正三价态，但 Ce 与 Eu 具变价性，故它们的异常含量常常是判别海水深、浅或环境氧化、还原的标志。

Ce在海水中的停留时间最短，仅为 80 年(其它稀土元素为 180～1800 年)。它常以 Ce^{4+} 状态存在，由于其溶解度甚小而使海水呈现 Ce 的强烈负异常。海洋褐色粘土多具 Ce 的中等负异常。由于 Mn 与 $Ce(OH)_4$ 共同沉淀，大洋锰结核表现出 Ce 的正异常(图 11-4)。

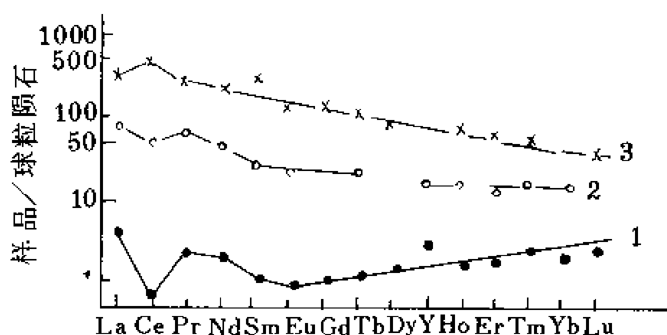


图 11-4　海水及海洋沉积物中的 Ce 异常

1—海水；2—褐色粘土；3—锰结核

Spirn（1965）认为，海洋中粘土对 REE 的吸附是这些元素从海水中迁移出来的重要因素。Piper（1974）认为，来自洋底的火山物质受到海解而形成的蒙脱石、钙十字沸石、沸石等相对富集重稀土，具有 Ce 的负异常。清水和增田等（1977）发现深海环境中形成的燧石具 Ce 的负异常，而在外陆架浅海中形成的燧石则无 Ce 的负异常。

洋中脊的多金属沉积物中常常富集稀土元素，且其模式化图呈现出 Ce 的负异常，说明热水沉积物吸收了海水中的稀土元素（Fleet，1984）。因此，Ce 的负异常往往是海相沉积的特征，并被用来指示其海水来源。作者对我国下寒武统黑色岩系、镍钼多元素层及磷结核所作稀土元素模式图也都呈现出不同程度的 Ce 负异常（图 11-5），说明其不仅来源于海水，而且在成因上很可能与热水溶液有密切关系。

轻稀土元素易以类质同象形式替代生物灰岩中的 Ca^{2+}，而使其富轻稀土。硅藻还具有 Eu 负异常（Piper，1974）。某些植物中轻稀土富集并呈明显的 Eu 负异常（Laul 等，1979）。我国下寒武统黑色岩系及矿石中均具 Eu 负异常（图 11-5），表明其也很可能与微生物的活动有关。

Wright（1989）研究了自古生代至中生代地层中海相生物磷灰石（牙形刺、鱼形石、无铰腕足类等）中的稀土元素，发现 Ce 异常具缓慢变化，并认为这种 Ce 异常变化可能是由于氧化-还原条件的变化而引起的。

在正常氧化海水中，Ce 被氧化并与金属氧化物共同沉淀，从而使海水具 Ce 的负异常。但在 p_{O_2} 的低门槛之下（即缺氧条件下），Ce 与其它 REE 元素处于相同水平上，或相对富集。图 11-6 表示现代沉积物中不同氧化-还原条件下 Ce 异常的变化。阴影部分表示缺氧条件下 Ce 为正异常（$-0.1\rightarrow0.5$）；红粘土及鱼碎片具 Ce 的负异常（$-0.8\rightarrow-0.9$），代表氧化条件。图 11-7 表示自晚寒武世至晚侏罗世大洋中 Ce 异常的缓慢变化。这一变化表明：早古生代大洋主要由缺氧条件控制，晚泥盆世转变为氧化条件并持续至晚

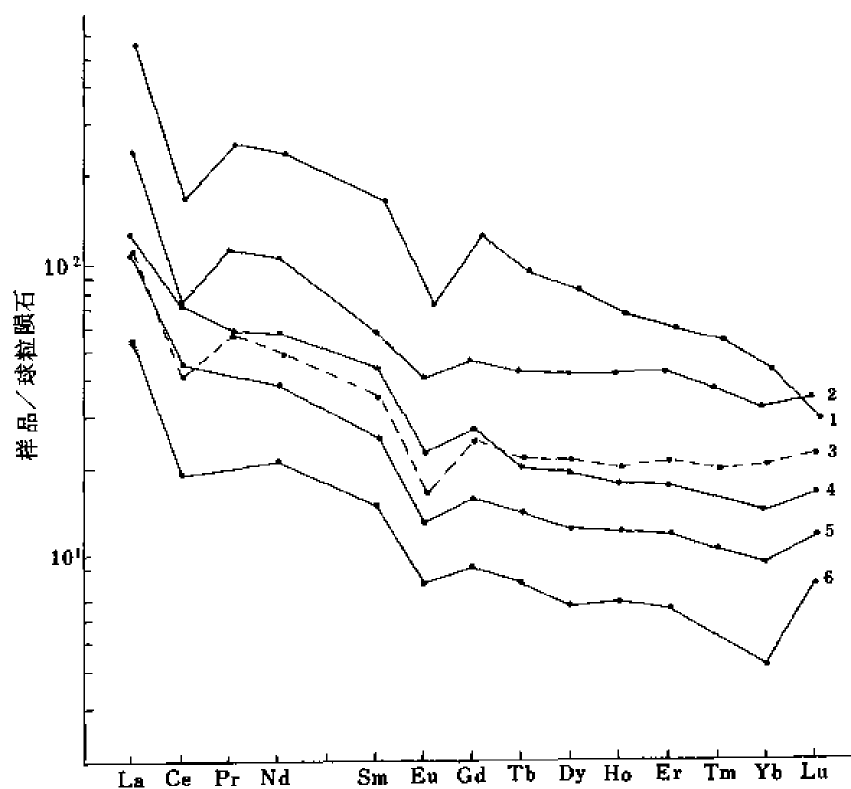


图 11-5 湘黔下寒武统黑色岩系及共生矿石中 REE 分布模式

1—镍钼多元素层；2—磷结核；3—黑色粉砂岩；4—黑色页岩；5—灰岩；6—白云岩

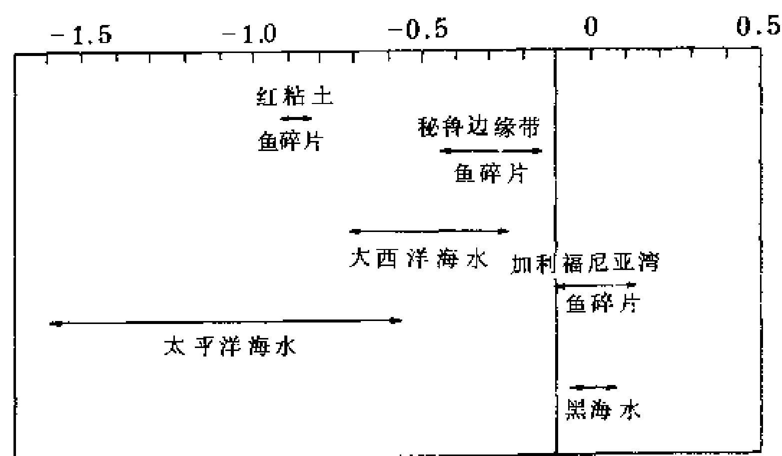


图 11-6 现代海洋沉积物中 Ce 异常值

（据 Wright，1989）

二叠世，自晚二叠世至早三叠世才重新恢复缺氧环境，而后氧化条件又再次出现于晚三叠世至侏罗纪洋内。

由磷灰石化石中 REE，特别是 Ce 异常研究所得出的缺氧环境在地史上的变迁规律与

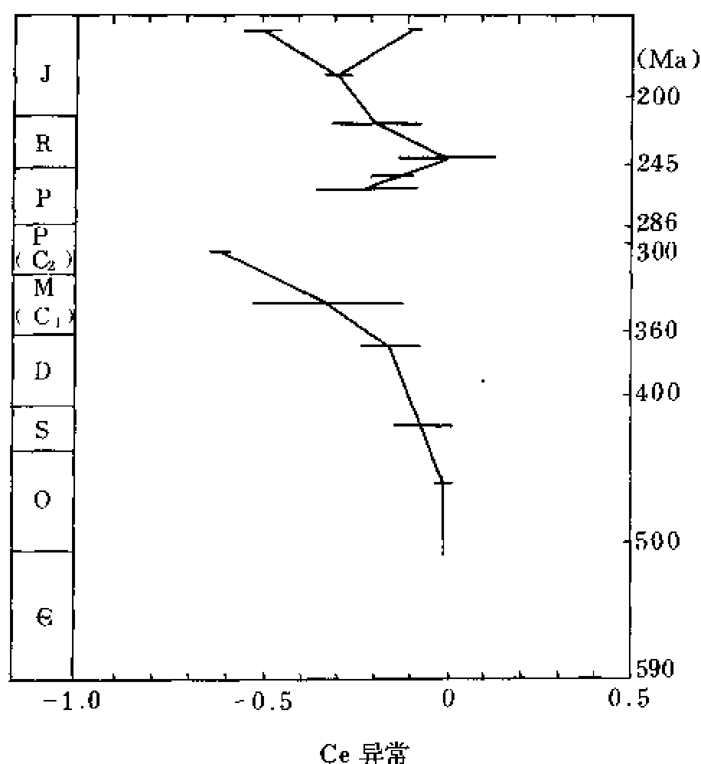


图 11-7 磷灰石化石中 Ce 异常变化曲线

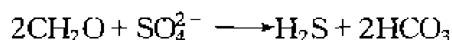
（据 Wright，1989）

以前人们所预测的一致（Berry 等，1978）。

3．硫、碳及有机质

硫在海相和湖相页岩中的含量差别较大。以石炭纪页岩为例，海相页岩中总硫、硫酸盐硫及硫化物硫的含量均高于湖相页岩的，有时甚至高出几十倍（Ricke，1963；Tourtelot，1964）。

在海相沉积环境中，许多生物化学过程和化学过程都依赖于水体和沉积物中碳和硫的存在而得以进行。有机质可将溶于海水中的硫酸根（SO_4^{2-}）还原成硫化氢（HS^-），但这一反应仅能发生于沉积物中有机质由于细菌作用而发生氧化的局限缺氧环境中（Berner，1972；Berner 等，1984）。其过程简化为下列反应式：



$$2CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 2HCO_3$$

式中 CH_2O 代表理想化的有机质（Berner，1985）。所产生的 H_2S 与沉积物中的 Fe^{2+} 反应，并经一系列变化而形成黄铁矿（FeS_2）。这一过程受控于：①有机质数量及其对硫酸盐还原作用的活度；②碎屑铁矿物的数量及其与 H_2S 形成黄铁矿的活度；③水体中是否存在溶解态硫酸盐。根据以上三个控制因素，利用现代沉积物和古老岩石中有机碳和硫化物硫含量的相关投影，便可对它们的沉积环境进行判别（Berner，1985）。由于硫化物硫以黄铁矿为主，Berner（1970）又引入黄铁矿矿化度——*DOP*（Degree of Pyritization）这一地球化学指标。*DOP* = 黄铁矿中的铁/岩石中全铁（即岩石中酸可溶铁 + 黄铁矿铁）。从而

可以利用C-S-Fe关系图来判定沉积物（岩）的形成环境，并可区分出正常海环境、静海环境和淡水环境。但应用此方法时应注意将后生作用形成的黄铁矿结核、细脉和粗晶剔除。

在正常海（即底水中含氧的环境）中，由细菌作用使有机质分解而引起的硫酸盐的还原作用主要受沉积物中有机质的数量控制（Westrich等，1984；Berner，1985；Raiswell等，1985），由此而产生的H_2S越多，沉积物中的铁矿物转变为黄铁矿的量就越大。这些黄铁矿均是在成岩过程中形成的。在有机碳和黄铁矿硫含量相关投影中，可以获得正相关曲线，并交于投影图的原点（图11-8A）。*DOP*值随有机碳含量的增加而增加。

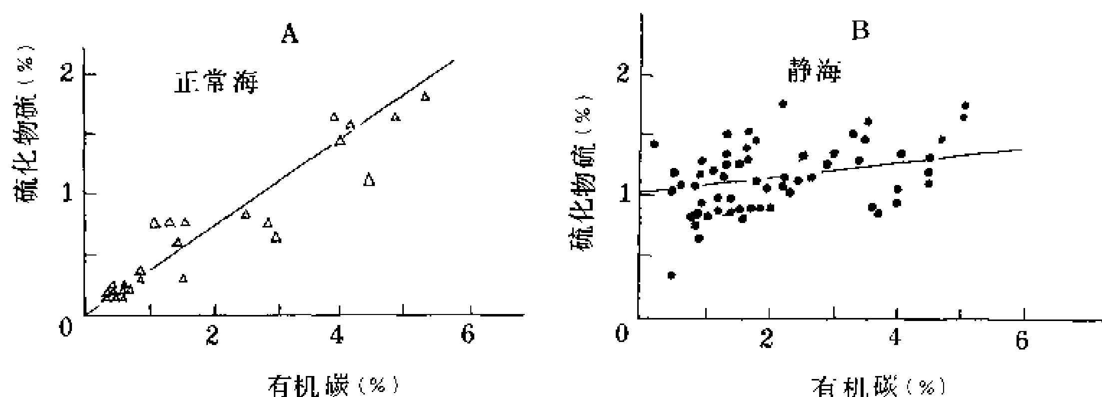


图11-8 正常海（A）及静海（B）沉积物中黄铁矿硫与有机碳含量关系图
（据Berner，1985，稍作修改）

在静海环境中，在沉积物-水体界面及沉积物中均有H_2S的存在（Raiswell等，1985）。因此，同生黄铁矿可在沉积物中的铁矿物埋藏前，在水体和沉积物-水体界面上形成。沉积物中的黄铁矿是同生的，并由铁矿物的数量和活度控制。在有机碳-黄铁矿硫相关投影图上，只见到正相关性很差的曲线，并且随着硫含量的增高有机碳含量降低，相关曲线交于*Y*轴（图11-8B）。由于有机质含量已不是黄铁矿形成的控制因素，故*DOP*不随有机质的增加而增加。

静海环境中C、S、Fe间的关系往往由于沉积物埋藏后形成成岩黄铁矿而复杂化。可利用*DOP*值与有机碳含量的相关关系图来区分不同成因的黄铁矿。在静海环境中，所有黄铁矿均为同生黄铁矿，在*DOP*与有机碳含量相关投影图上基本不相关（图11-9A、B）。在准静海（即底水中存在一定量的氧）环境中，沉积物（岩）中既有同生的也有成岩的黄铁矿。这时*DOP*与有机碳含量间存在正相关关系（图11-9C、D）。

在淡水环境中，由于水体中不存在溶解的硫酸盐，有机质在细菌参与下分解而产生的还原环境并不能形成黄铁矿。由此，可将淡水沉积物与上述海相沉积物区分开来。

对湖南桃江响涛园锰矿床含矿岩系所作C、S、Fe之间关系的研究结果很好地解释了黑色岩系及碳酸锰矿的形成环境和成矿过程（Liu，1990）。含矿岩系由中奥陶统胡乐组和磨刀溪组黑色页岩组成，其沉积序列自下而上为黑色页岩→含矿层→浅色粘土岩。矿层的直接顶、底板为含铁锰灰岩。

研究表明，含矿岩系内的黑色页岩总有机碳（2.09%～4.3%）和黄铁矿硫（1.45%

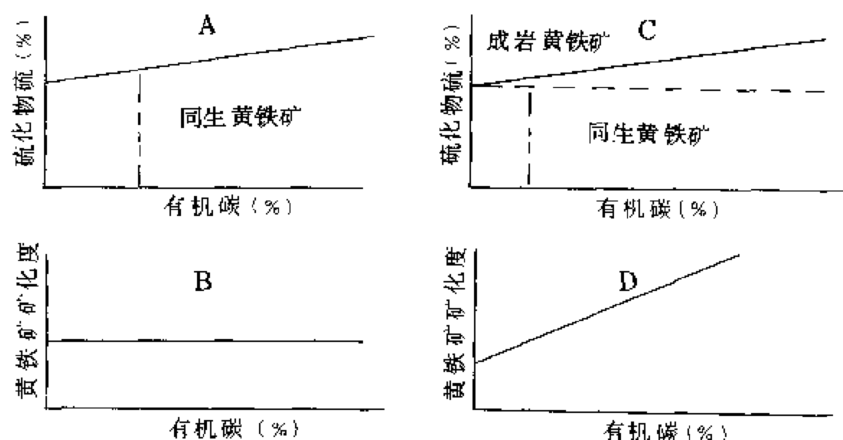


图 11-9　静海(A、B)与准静海(C、D)环境中黄铁矿硫、*DOP* 及有机碳含量的理想化关系图
（据 Raiswell，1985，稍作修改）

～3.96%）含量均较高，其 C-S 相关关系图表明其形成于静海环境（图 11-10 左图），总有机碳与黄铁矿硫存在很低的正相关性（$n=7$，$r=0.214$），并且相关曲线交于 Y 轴。*DOP* 值与总有机碳相关性也很差（图 11-10 右图）。菱锰矿矿石、含铁锰灰岩和浅色粘土

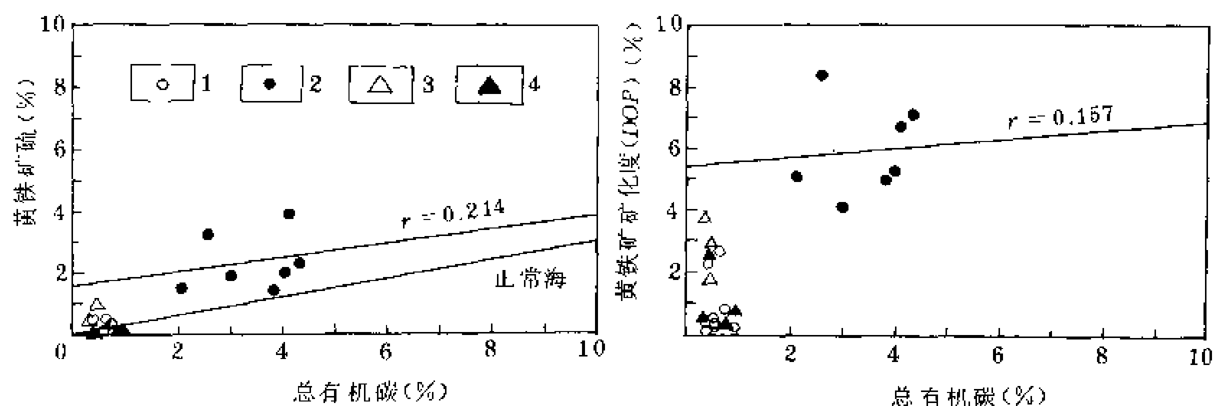


图 11-10　湖南桃江响涛园锰矿含矿岩系 S-C（左图）和 *DOP*-C（右图）相关关系图
（据 Liu，1990）
1—灰色页岩；2—黑色页岩；3—菱锰矿；4—含锰灰岩

岩中的黄铁矿硫与总有机碳含量都很低，基本上都投在正常海相环境的平均线上。由此可见，菱锰矿层之下的黑色页岩形成于静海环境，这一时期有利于黄铁矿的形成且锰质呈溶解态蕴集（范德廉等，1989）。菱锰矿层之上的浅色粘土岩则形成于含氧的正常海相环境，而菱锰矿层本身也大致趋向于正常海相条件。从整个含矿岩系的氧化还原条件变化趋势来看，是一个从还原到氧化的变化序列，而菱锰矿则形成于过渡带上。

有人还利用 *DOP* 将泥盆纪—白垩纪岩石区分为：①氧化条件下形成的（$DOP<0.42$）；②受限制底水条件下形成的（*DOP* 为 0.46～0.8）；③严重缺氧条件下形成的

（$DOP=0.55\sim0.93$）（Raiswell，1987）。

有机质的含量在海相环境中比湖相中要高，而且芳香族烃的高含量（并伴随 S、Na 的高含量）指示海相高盐度环境。湖相有机质以分子光谱多样化为特征。在海相沉积物中 C/N 比值的差别较小，但是此比值与成岩作用进行的程度有关，因此不能用来确定环境。

氨基酸是被许多学者用来区分盐度的最重要的有机质，海相环境比湖相环境明显富集氨基酸，并可区分出许多氨基酸的类型。例如天门冬酰胺酸是湖相沉积中特有的，而海相沉积中胍基戊氨酸、赖氨酸占优势，但前者也发现于非海相煤系地层内。

随着对有机质研究程度的加深，人们提出了更为精细的用生物标志物作为判别沉积环境的标志。Didyk（1978）提出，姥鲛烷（Py）/植烷（Ph）小于 1 时反映还原环境，而大于 1 时反映氧化环境；但 Ten Haven 认为低的 Ph/Ph 值反映高盐度沉积环境。Tissot 等（1984）提出正构烷烃偶数碳占优势，即 *OEP* 或 *CPI* 小于 1 时代表还原—强还原环境。李任伟等（1988）对东濮盆地沉积岩的 *CPI* 值和黄铁矿铁含量进行了研究，发现 *CPI* 值小于 1 的样品中黄铁矿铁的含量占全铁的 50% 或更多，此值越小，*CPI* 值也越小。Ten Haven（1987）还提出了以下确定沉积物高盐度的指标：①正构烷烃中正二十二烷（n-C_{22}）与相邻正烷烃（n-C_{21}和 n-C_{23}）相比具有明显优势；②无环类异戊二烯烷烃中植烷含量明显大于姥鲛烷含量；③藿烷类环烷烃中伽马蜡烷的高含量；④富含有机硫化合物。李任伟等（1988）在中国东部盆地蒸发岩中测得 Py/Ph、Ph/n-C_{18}、Gam/Hop 的高比值，说明上述生物标志物可作为确定古盐度的标志。

4．稳定同位素

Keith 等（1964）测定出从寒武纪到第三纪海相碳酸盐中的 $\delta^{13}C$ 的平均值为 0.56‰～1.55‰；而淡水碳酸盐岩中的 $\delta^{13}C$ 平均值为 −4.93‰ ± 2.75‰。他还提出了区分侏罗纪以后海相和淡水灰岩的公式，即：

$$Z=2.048\ (\delta^{13}C+50)\ +0.498\ (\delta^{18}O+50)$$

他认为 Z 值大于 120 时为海相沉积，Z 值小于 120 时为淡水沉积。

Keith 等（1964）认为湖相沉积物中富轻碳，其中的软体动物介壳的 $\delta^{13}C$ 值为 −0.6‰～−15.2‰，而海相软体动物介壳的 $\delta^{13}C$ 值为 4.2‰～−1.7‰。淡水沉积物中的有机质内 D、^{13}C、^{18}O 相对含量低于海水有机质的。$^{12}C/^{13}C$ 比值在煤及岩石中与盐度无关。

在早期成岩阶段，硫酸盐还原细菌的积极活动使富有机质黑色岩系中的碳酸盐岩富轻碳，从而造成^{13}C 的较大亏损。现代海洋中硫酸盐及其蒸发岩的 $\delta^{34}S$ 值为 20‰，红海中的为 20.8‰，沿红海底部流动的热卤水的为 20.3‰。Thode（1961）提供了下列数据：雨水的 $\delta^{34}S$ 值为 −1.7‰～6.1‰，河、湖水的为 2.8‰～−11‰。Ricke（1963）认为，与现代海相沉积相比，石化的岩石中更富含硫的轻同位素。寒武纪至志留纪岩石中的 $\delta^{34}S$ 值比现代海洋中的（为 20‰）稍高一些，至二叠纪达到最低值（为 11‰），至中生代又升高并达到现代的水平。Holser 等（1966）曾系统地研究了地史发展过程中硫酸盐硫同位素的演化特征。

第三节 缺氧环境、缺氧事件及黑色岩系的成因

一、缺氧环境的定义及分层盆地

缺氧环境是水体内溶解氧含量小于 0.1mL/L 的地方，它可以存在于海洋中，也可以存在于陆地湖泊中。大洋中的缺氧层一般位于 150～2000m 的中等深度内。其下由于浮游生物的腐解作用已经消失，而此处的深层水、底层水又由高纬度区的表层水下沉而给予补给，因而氧含量有所回升。因此，水深并不是缺氧的标志，有时在浅水环境内也可以形成沥青质沉积。

大洋中的溶解氧主要来自大气，在有充气作用的表层海水或有光合作用的透光带内，溶解氧可以富集。向下，充气作用减弱，生物死亡后的腐解作用消耗 O_2，使溶解氧不饱和，从而形成了以氧含量为主要标志的分层盆地（Cluff，1980）。分层盆地大致可分为三个带。①喜氧带。风、波浪和表面水流将盆地的表面水氧化，并将氧推向中等深度内。这里，溶解氧基本饱和，并超过 1mL/L，各种海相无脊椎动物均可生存。其深度约为几十米。②半喜氧带。溶解氧的含量随深度加大迅速减少，为 0.1～1mL/L，这就限制了许多无脊椎动物的生存，只有某些底栖甲壳纲、海参纲、双壳纲等软体动物及轻微钙化的种属可以生存。其深度一般为 50～100m。③厌氧带。此带内底层水垂直混合和补充氧的速度小于有机质腐烂所消耗的速度，溶解氧含量小于 0.1mL/L，这就限制了所有多细胞生物的生存。只有微生物，主要是硫酸盐还原细菌可以幸存。在这种条件下形成的沉积物缺乏底栖生物和生物扰动作用，但富含有机质。其深度为 150m 或更深。厌氧带就是缺氧条件最发育的地带。

二、时限沉积相、缺氧环境和大洋缺氧事件

沉积学家的长期研究发现沉积相在时代上的分布是不均匀的：某些类型的沉积物在一个时期内出现，而在另一个时期内消失；某些沉积相为特定的地质时代所特有，如条带状铁建造为中、晚前寒武纪所特有，面有些沉积相则在地史上具重现性，如黑色岩系、煤、蒸发岩等。上述两类沉积相称为时限沉积相，它们大多数具有全球规模或接近于全球规模。

黑色岩系就是在地质历史发展过程中多次出现的时限沉积相。它在地史上具有规律性的分布，而且往往只集中在一个短暂的时间段内（100 万年左右），在这段时间内大洋发生缺氧事件（OAE)。早古生代的大洋以缺氧环境为主，泥盆纪以后发展为以氧化环境为主，至晚二叠世—早三叠世又出现大洋缺氧环境。中、新生代的大洋缺氧事件发生于中白垩世、中始新世、早中新世、上新世—第四纪等时限内。

但是黑色岩系并非全部均由缺氧事件所形成，有时黑色岩系分布比较局限，代表的缺氧环境的规模较小，并往往受控于区域地质因素。这种情况下，这些黑色岩系所代表的往往是缺氧环境，而不是大洋缺氧事件。区分缺氧事件和缺氧环境是十分重要的。

三、地史上的重要缺氧事件及其与矿床的成因联系

对大洋缺氧事件的研究，目前在国外主要集中于中、新生代及部分古生代黑色岩系中。

Tenkyns（1980）确定了早侏罗世末托尔期的大洋缺氧事件和白垩纪的三个大洋缺氧

事件，即晚巴列姆-阿普第-阿尔必期、晚森诺曼-早土仑期和科尼西亚-桑托期缺氧事件。

Arthur 等（1979）对白垩纪大洋缺氧事件的划分与 Tenkyns 的基本一致，只不过由老到新区分为 OAE_1、OAE_2、OAE_3，并对其分布及特点作了描述。他认为白垩纪的大洋缺氧事件在大西洋分布最广，也见于印度洋和太平洋。晚巴列姆-阿普第-阿尔必期（OAE_1）的黑色岩系形成于不同的沉积环境内：在北大西洋东部，黑色岩系形成于深海盆地内，其中有机碳含量为1%～4%，有机质来自海源和陆源；在北大西洋北部，黑色岩系分布于欧洲被动大陆边缘（水深数百至数千米），有机碳含量小于2%，并全部为陆源的；南大西洋、印度洋的黑色岩系分布于冈瓦纳破裂后形成的分割海盆中（水深数百至数千米），其有机质有陆源的，也有海源的。太平洋地区的黑色岩系则分布于孤立的海底高地上，而不见于深海盆地内。

Kuhnt（1986）等研究了北大西洋东部和西特提斯地区森诺曼-土仑期界线缺氧事件的沉积环境、古生物及古海洋模式。他认为缺氧事件可形成于陆棚区（大西洋海岸盆地）、斜坡区、大陆边缘区和深海盆地内（低于碳酸盐补偿深度），并认为森诺曼-土仑期界限缺氧事件是高的生物生产率和冷洋水上升流的综合结果。古生物研究证实，在森诺曼中期沿非洲大陆边缘西北岸有冷洋水上升流（菊石为北方种属）发生，并逐渐形成了加强的和扩展的氧最低带。早期的沥青质沉积作用发生于浅海环境中，上升流对其形成起着重要作用。但是森诺曼-土仑界线的黑色岩系却形成于深洋环境中，并局限于短的时限内（即 Archaeocretacea Zone，最多 1Ma）。因此，浅水环境中的高生产率成为氧最低带能够继续维持并扩展到半深海（2500m）的驱动力。

早—中森诺曼期只在 Tarfaya 剖面见到细纹层状缺氧沉积物，其中微体化石为正常种属，北方型有孔虫仅占10%。

在晚森诺曼期，只底栖生物的氧化条件仍然保留，在斜坡边缘的缺氧条件已很明显。

在森诺曼-土仑界线事件期，除风暴影响的浅水区外，研究区内其它地区均属缺氧环境（化石种属单一，无北方型浮游有孔虫，放射虫/浮游有孔虫比值高，缺失底栖化石，细纹层状沉积物中 *TOC*（总有机碳含量）高达33%，强硅化）。此环境受水平和垂直方向扩张并加强的氧最低带的影响。

Leggett（1980）对不列颠早古生代的黑色岩系作了大量研究，并区分出晚寒武世早期、中—晚奥陶世兰代洛—喀拉多克期及早志留世兰达夫里早期共三个缺氧期，其中后两个缺氧期最为重要并与全球性海进有关（这两个缺氧期被阿石极期的全球性海退所分开）。在晚奥陶世的冈瓦纳大陆，广泛分布着冰川沉积。有人认为阿石极期海退是由冰川作用引起的。冰川期后的冰川消融作用是早兰达夫里期海进的原因，并形成了黑色岩系。喀拉多克期的海进与冰川沉积无联系，它可能与新洋壳的产生有关。

对古生代、中生代黑色岩系的成因、缺氧事件的模式及其地史演化作了大量工作，概括起来有如下几种。

（1）海侵模式　海侵使海盆水体加深，透光带变薄，由光合作用产生的氧大大减少。海侵期内大陆上的有机质碎屑被大量带入，它们的腐解作用消耗大量氧，从而形成缺氧环境。晚奥陶、早志留及中白垩世的大洋缺氧事件与全球性海侵有关，尽管引起海侵的原因不尽相同。

（2）盆地模式　该模式强调缺氧环境是由盆地盐度分层和滞流作用引起的。由于气候

温暖，在浅海区形成高盐度、高密度水，在洋底造成深水"盐湖"，有利于盆地分层，从而影响了水的对流；或者由于温度升高，大洋经向温差变小，缺乏垂相循环，海盆或大洋处于滞流状态，从而在较深处形成滞流层，形成较厚的缺氧层和黑色岩系。Force（1984）发现缺氧事件与漫长的、没有地磁倒转的平静期一致，该期又与海底快速扩张相吻合。上升的扩张脊把海水排挤到宽阔的大陆架上，从而降低了地球的反照率，使地球吸收更多太阳能，从而使全球温度上升，也使环流变弱，利于缺氧环境的形成。当代的黑海和南大西洋早—中白垩世的缺氧事件是此类模式的代表。

（3）氧最低带模式　现代开阔海洋中的氧最低带分布于低纬度带和大洋盆地的东侧，如印度洋、太平洋和大西洋盆地东侧的较低纬度地区。在高纬度区和盆地西部，由于气候和科里奥利力的影响，洋盆底部出现强的底流活动，从而影响氧最低带的发育。相反，在低纬度区，有机物的生产率高（包括经表面的高生产率带而投入海洋中的有机质和经上升流带上来的营养物质）。这样，大量有机质腐解，消耗越来越多的氧，使氧最低带不断加强，并扩展至更深的部位，形成黑色岩系。印度、太平洋、北大西洋东部和西特提斯的某些中白垩世缺氧事件就是这样出现的。

当然，缺氧事件的形成及其影响因素并不是象上述的如此简单，而是复杂得多。许多学者把大洋缺氧环境的形成与洋中脊的活动、火山作用、弧后扩张和大陆裂谷的形成联系起来。Wilde等（1989）认为由中白垩世到新生代，缺氧环境的形成与海底强烈扩张和火山作用有关；活动大洋中脊的上升环流系统对形成热的缺氧流体有重要意义；最大的缺氧效应发生于有强烈活动和扩张的洋中脊造海时期。泛大陆形成时期，洋中脊活动休止，陆地发育，缺氧环境向氧化环境转化。石炭—二叠纪时，冷的气候确保了密跃层的通气作用，降低了缺氧程度。Coffin等（1993）认为水下火山活动所释放的CO_2含量升高可导致全球变暖和海洋环流变慢，有利于黑色岩系的形成。

Wright（1989）利用生物成因磷灰石中铈的含量变化讨论了缺氧事件的演化：早古生代的大洋以缺氧环境为主，晚泥盆世以后发展为氧化环境，晚二叠世—早三叠世为缺氧环境，至晚三叠世—侏罗纪又复为氧化环境。

大洋缺氧事件与矿产资源有密切成因联系。与早、晚白垩世界线附近的大洋缺氧事件有关的有墨西哥、委内瑞拉、非洲、美洲等地的油田，与早侏罗世托尔期大洋缺氧事件有关的有匈牙利、德国、捷克等国该期黑色岩系中的碳酸锰矿床，而澳大利亚格鲁特岛锰矿床则可能与森诺曼期的大洋缺氧事件有关。

从中国的实例来看，除了生油岩、煤等与陆相、海相黑色岩系有关外，很多的矿产资源与海相黑色岩系有着密切的成因联系，特别是古老的黑色岩系。如前寒武系（不包括其变质岩石）、寒武系、奥陶系、志留系内发育有大量黑色岩系，其中赋存有Au、Ag、Sn、Sb、Cu、V、Mn、Ni、Mo、PGE、REE、U、Se、Tl等金属矿床，重晶石-毒重石、磷矿床及富钾岩石，以及海相石煤等。

华北地台中元古代串岭沟组内的黑色岩系中就赋存有成因上与海底火山喷发作用有关的黑色富钾岩石，高于庄组内的黑色岩系中赋存有世界上罕见的硼-锰矿床，而在中元古界铁岭组顶部黑色岩系中赋存有碳酸锰矿石相（为矿山开采的主要对象之一）。

在扬子地台及其边缘地区，早震旦世间冰期黑色岩系内赋存着十余个大、中型碳酸锰矿床，广布于湘、黔、川、鄂等省。在鄂西地区，晚震旦世陡山沱组底部分布着黑色富钾

凝灰质细粉砂岩和磷块岩层，而顶部4～18m厚的黑色伊利石页岩与暗灰色细晶白云岩中赋存有大型银-钒-硒矿床。在扬子地台的西北边缘，上震旦统陡山沱组顶部及下寒武统底部的黑色岩系中有碳酸锰矿床、磷-锰矿床及磷块岩矿床产出。

在整个扬子地区广泛分布着震旦-寒武系界线附近的下寒武统黑色岩系，自西向东断续延伸达1600km，其中赋存有Ni、Mo、V、U、Au、Ag、PGE、REE、Se、Tl、Cd及磷块岩等矿床。在我国西北，自新疆至原苏联境内，也均有下寒武统黑色岩系分布，其中赋存有磷块岩层和镍钼多元素矿化层。

南秦岭、湘黔、黔桂交界地区的下寒武统及下志留统黑色岩系以黑色硅岩为主，分布甚广，其中有大型及超大型毒重石-重晶石矿床产出。

总之，中国的黑色岩系在时代上以前寒武纪及早古生代为主，具有矿化类型众多、矿床规模巨大等特点。特别是在震旦系、寒武系中及其界线附近，元素种类繁多，Ni、Mo、Os、Ir等元素富集，形成了多元素异常幕，其成因是值得进一步深入研究的。

通过对扬子地区震旦纪、寒武纪、奥陶纪黑色岩系及其中共生矿床的研究，对若干黑色岩系的成因及其形成模式提出如下初步看法。

1. 冰川消融、海平面上升模式

扬子地区早震旦世南沱冰碛岩分布广泛，近期的地质研究（刘巽锋等，1983）将其自下而上分为大屋冰碛层、大塘坡黑色岩系、南沱冰碛层三部分。南沱冰碛层之上，在湘、黔各地广泛分布着陡山沱组底部3～5m厚的含黄铁矿黑色岩系。从上述沉积序列可以看出，它们是由两个冰期和两个间冰期的沉积岩组成的。间冰期黑色岩系的形成与冰期后气温升高、冰川消融，大量溶水涌入而造成的大规模海侵和海平面上升，以及大范围内缺氧环境有密切成因联系。大屋期冰川的消融导致了大塘坡期缺氧环境的产生及广泛分布的黑色岩系和碳酸锰矿床的形成，南沱期冰川的消融则导致了陡山沱组底部短暂的缺氧环境的产生及广泛分布的含黄铁矿黑色岩系的形成。早震旦世冰川消融模式与不列颠晚奥陶世因阿石极期冰川消融而造成的早志留世兰达夫里期海进及由此而形成的缺氧环境和黑色岩系的情况十分相似（Leggett，1980）。

2. 稀罕事件与缺氧事件综合模式

下寒武统黑色岩系广泛分布于我国15个省、区内，特别是滇、黔、湘、桂、鄂、赣、浙、皖、陕及新疆等地，其中还富集了30余种微量元素，形成了多元素异常幕，并赋存有大型、超大型毒重石-重晶石矿床、钒矿床、海相腐泥型石煤以及铀、金和镍钼多元素富集层。震旦-寒武系界线附近的镍钼多元素层呈薄层状（几厘米至20cm）断断续续分布在扬子地台上，延伸达1600km，分布面积达100万km^2，反映了大面积的缺氧事件。

对采自云南德泽至浙江江龙6个含矿岩系剖面中的67个各类岩、矿标本作了仪器中子活化分析，结果在17个样品中发现铱异常（Ir含量为$7\times10^{-9}\sim31\times10^{-9}$）。它们分布于镍钼多元素层、磷块岩、黑色白云质粉砂岩、泥质硅质岩、硅岩以及磷结核和重晶石-黄铁矿结核中。镍钼多元素层中Ir、Os、Pt、Pd等元素的丰度模式（与C_1球粒陨石相对应）与白垩系-第三系界线粘土中的丰度模式基本一致（Fan等，1984）。许靖华等又在这个界线附近的碳酸盐岩中发现了$\delta^{13}C$异常（Hsü等，1985），这样就形成了前寒武系-寒武系界线附近的Ir-$\delta^{13}C$双异常，进一步证实了在黑色岩系和镍钼多元素层形成过程中地外因素参与的可能性。由此，作者提出下寒武统黑色岩系及有关矿床的形成是缺氧事件与

稀罕事件的结果（范德廉等，1987）。

根据下寒武统黑色岩系中经常发现火山物质及凝灰质、毒重石-重晶石矿床、钒矿床和磷块岩矿床，且这些矿床常呈大型及超大型规模产出，以及某些古生物的变异等事实，作者认为，在前寒武纪—寒武纪这个地质历史发展上的重要转折期内所发生的各种地质事件远比所想象的要复杂得多。特别是促使 Ba、P、V、多元素等高度富集的古海洋化学背景和特点更值得进一步深入研究。

3. 氧最低带模式

湘中中奥陶统黑色岩系由胡乐组和磨刀溪组组成，它们分布于桃江、安化等地，在古地理位置上呈平行于江南列岛的长条状分布。黑色岩系呈黑及灰黑色，富含笔石，具微细水平层理和纹层，无底栖生物，反映其形成于水体平静、沉积速率较小、范围不大的缺氧环境中。这套岩系的中上部在黑色页岩与灰色粘土岩的过渡部位赋存有桃江式碳酸锰矿床。

对中奥陶世华南海岩相古地理的研究表明，中奥陶统黑色岩系仅分布于华南海边缘相对浅水地区，即湘中地区；而在相对深水的东南海槽中则形成复理石、类复理石沉积层，并在海盆边缘形成了氧最低带，中奥陶统黑色岩系就形成于此带内，而此带的扩大、缩小与海侵、海退、海水充氧作用及上升洋流有关(饶雪峰等，1990)。

第四节　缺氧环境与成矿

我国的黑色岩系主要分布于自元古宙至古生代的地层内。在中新生代的三叠系、侏罗系、白垩系及第四系内，除煤及石油外，黑色岩系仅有零星分布。本节内将不涉及能源（石油、煤、放射性）矿床，只讨论黑色岩系中的金属及非金属矿产资源。根据其含矿岩系的岩类组合、矿石的矿物及元素组合以及沉积、地球化学等特点，将赋存于黑色岩系中的矿床划分为以下三类，并简述于下。

一、硫化物及多元素矿床

本类矿床以硫化物为主，但也包括少量自然元素及非金属矿物（含 V 伊利石、钾长石等）。以地质时代为序有：陡山沱组底部的黄铁矿、富钾凝灰质细粉砂岩及其顶部的Ag-V-(Se)大型矿床，下寒武统底部的 Ni-Mo 多元素富集层及其中上部的富钾岩石，上奥陶统黑色页岩中的 Co(Mn)矿床，志留系、泥盆系、石炭系黑色岩系中的 Au、Sn、Sb、Pb、Zn 等矿床。下面仅以下寒武统底部的 Ni-Mo 多元素富集层为例简述其特点及形成过程。

下寒武统 Ni-Mo 多元素富集层赋存于黑色岩系中，呈薄层状或透镜状产出，厚度极薄，一般为厘米级，最厚 20cm。Ni-Mo 层中富集了 Ni、Mo、V、Ba、Se、Tl、U、Au、Ag、As、S、Cd、Cu、PGE、REE 等 30 余种元素，形成了多元素（包括 Ir）异常层。在这薄薄的层内富集了如此众多的元素已属罕见，而这薄薄的以硫化物为主的多元素层竟能断断续续延伸约 1600km 更令人惊异。因此，对 Ni-Mo 多元素富集层及其容矿岩石的沉积地质、地球化学及成因研究吸引了国内外地质学家的兴趣。

下寒武统 Ni-Mo 多元素富集层主要分布于扬子地台上，西起云南德泽，向东为贵州大院及新土沟（图 11-11 中剖面 1、2）、然后为湖南天门山（图 11-11 中剖面 3）及大浒，继之进入江西扬林山和南山（图 11-11 中剖面 4、5），最东至浙江江龙(图 11-11 中剖面 6)。在下寒武统黑色岩系中，V、Ba的矿化范围和规模比Ni-Mo多元素层的要大得多。在湖

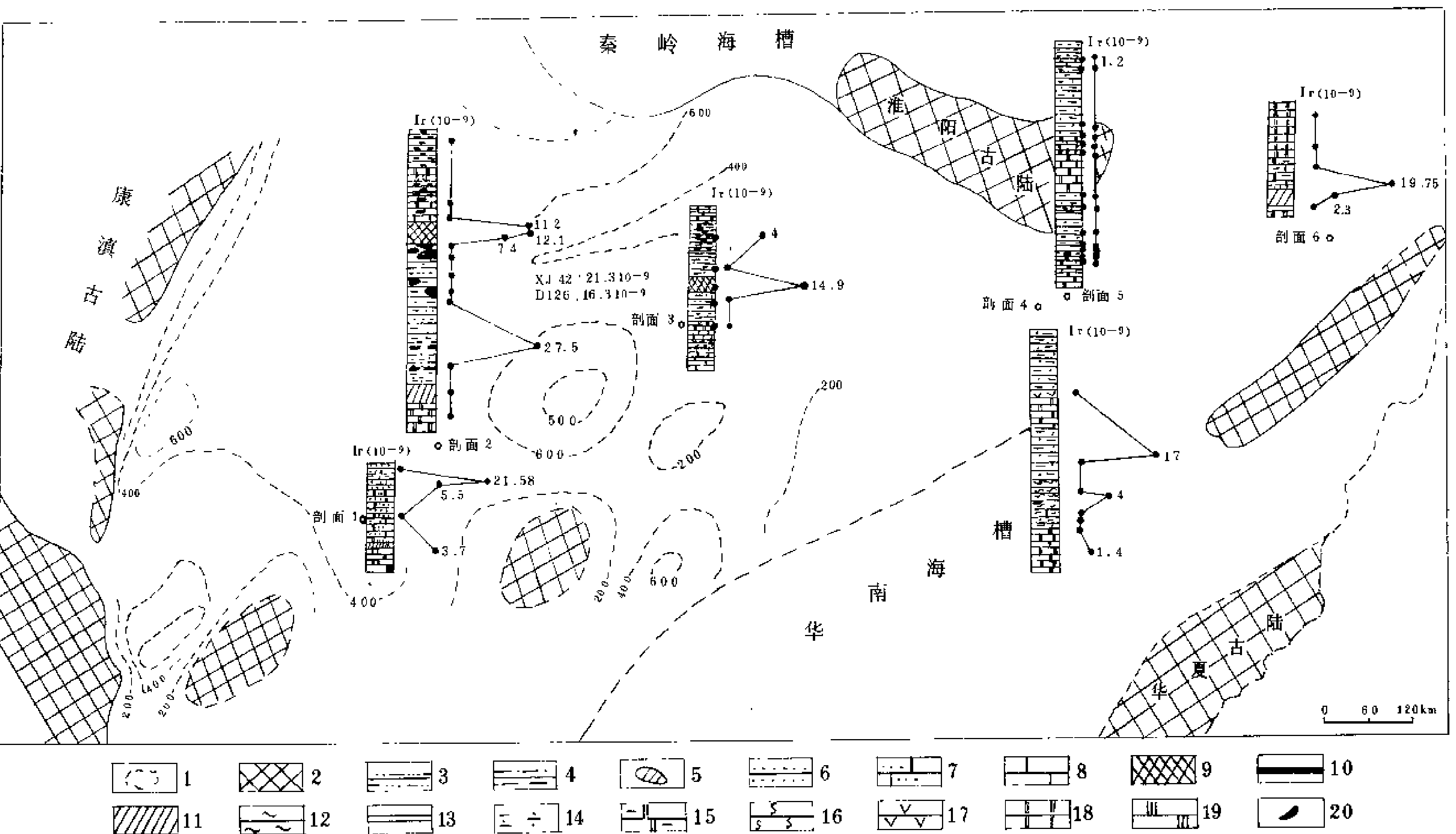


图 11-11 扬子地台下寒武统黑色岩系中 Ni-Mo 多元素层分布图

1—等厚线；2—古陆；3—黑色泥质粉砂岩；4—含白云岩透镜体的黑色粉砂质页岩；5—磷结核；6—黑色粉砂岩；7—黑色白云质粉砂岩；8—灰岩；9、10—Ni-Mo 多元素层；11—磷块岩；12—黑色纹层状泥质硅质岩；13—黑色页岩；14—黑色硅质页岩；15—黑色白云质页岩；16—黑色硅岩；17—火山岩；18—硅质白云岩；19—白云岩；20—重晶石-黄铁矿结核。图中星号示 Ir 含量参考值

北扬家堡及湖南临湘一带，江西扬林山、南山以及浙江许多石煤层中都有钒矿床，其规模往往为大型甚至超大型，在此不予专门讨论。下寒武统黑色硅岩中的重晶石-毒重石矿床将在后面讨论。

下寒武统黑色岩系在湘西天门山剖面称为牛蹄塘组，总厚约60m，自下而上可分为：①磷块岩层（厚几厘米至1m）；②黑色白云质、粉砂质页岩及泥质硅质岩，厚16～18m，含$C_{有机}$4%～9%，个别达19%～21%，与Ni-Mo多元素层关系最为密切；③灰黑—黑色伊利石页岩，厚35～40m，含$C_{有机}$1%～3%。

经研究，含矿岩系的岩类组合及岩性序列不同，其赋存的矿层也不同。粉砂质、白云质含量较多的黑色页岩中常赋存有Ni-Mo多元素层，粉砂质、硅质含量较多的黑色页岩多为V的富集层位，而重晶石-毒重石矿床则更多地赋存于黑色硅岩中。

Ni-Mo多元素矿床含矿岩系的岩性序列可综合为：磷块岩及含磷结核粉砂岩或页岩→Ni-Mo多元素层→黑色白云质、粉砂质页岩→黑色条纹状泥质硅质岩。其下的灯影组多为白云岩。

钒矿床含矿岩系的岩性序列由下而上则为：含磷硅质岩与黑色粉砂质页岩互层→磷结核层→钒矿层（主要是黑色粉砂质页岩）→黑色硅质页岩夹硅岩。其下的灯影组多为黑色硅岩。

Ni-Mo多元素富集层常呈极薄层（几厘米厚）紧紧覆盖于磷块岩透镜体之上（俗称“锅巴矿”），有时呈薄层状产于含磷结核黑色页岩之上，有时则呈透镜体状（俗称“鱼雷矿”）。矿石具碎屑状、纹层状、条带状构造。有时在磨圆度好的磷块岩内碎屑外见有0.5～1mm厚的铁镍钼硫化物薄层。矿石平均有机碳含量为8.3%。矿石中已发现钒、镍卟啉。主要的矿石矿物有黄铁矿、硫钼矿、二硫镍矿、辉砷镍矿、辉镍矿、针镍矿、紫硫镍铁矿、镍黄铁矿、砷黝铜矿、黄铜矿、闪锌矿等。在不同的矿区内，矿石的镍矿物组合有所不同，如湘、黔、浙等地以二硫镍矿、辉砷镍矿、辉镍矿、针镍矿为主，而云南以紫硫镍铁矿、镍黄铁矿为主。黄铁矿与二硫镍矿、紫硫镍铁矿与闪锌矿关系密切，常各自形成胶状集合体，有时还形成显微球粒或莓球（直径小于5μm），辉镍矿、针镍矿、辉砷镍矿、砷黝铜矿常形成穿切矿石的短脉或自形、半自形晶体。硫钼矿多与伊利石、石墨等形成“碎屑”状集合体。矿石内还发现含银自然金颗粒（粒径0.01～0.05mm），其中Ag含量为7%～15%，Au为85%～93%。此外，还发现了独居石、钇锆石、锆石、铁铝榴石、钛铁矿等。

矿石中Ni、Mo含量变化大，化学分析测定NiO为0.9%～6.56%，Mo_2O_3为3.33%～22.9%。中子活化分析测得湘、黔、浙等地镍钼矿石平均含Ni 3.15%、Co 54×10^{-6}，铂族及贵金属元素含量（10^{-9}）为：Ir 18.13、Os 100、Pt 200、Pd 250、Ru 4、Au 210。矿石中还含Se 0.16%～0.19%、Tl 0.04%～0.05%，Re 0.0015%。纯黄铁矿中Se含量为0.16%、Tl为0.13%～0.14%，反映了Tl与黄铁矿的密切关系。图11-12以贵州新土沟剖面为例显示了Au、Ir、Ni、Mo等多元素之间的相互关系。Ni-Mo层中的稀土元素总量平均为537.64×10^{-6}，磷块岩中的为369.98×10^{-6}，黑色泥质岩中的为191.43×10^{-6}，碳酸盐岩中的为117.61×10^{-9}。稀土元素与独居石、钇锆石、磷灰石有密切关系。稀土元素总量与分量的变化一致，主要富集于Ni-Mo层及磷块岩、磷结核层内（图11-13），并以富含轻稀土和具有Ce、Eu的负异常为特点。总之，Ni-Mo层内富含30余种有用元素，形成了一个复杂的、特殊的多元素地球化学异常。

Ni-Mo多元素层具有复杂的物质来源：铂族元素、Co、Ni、Au及部分Fe可能是地外

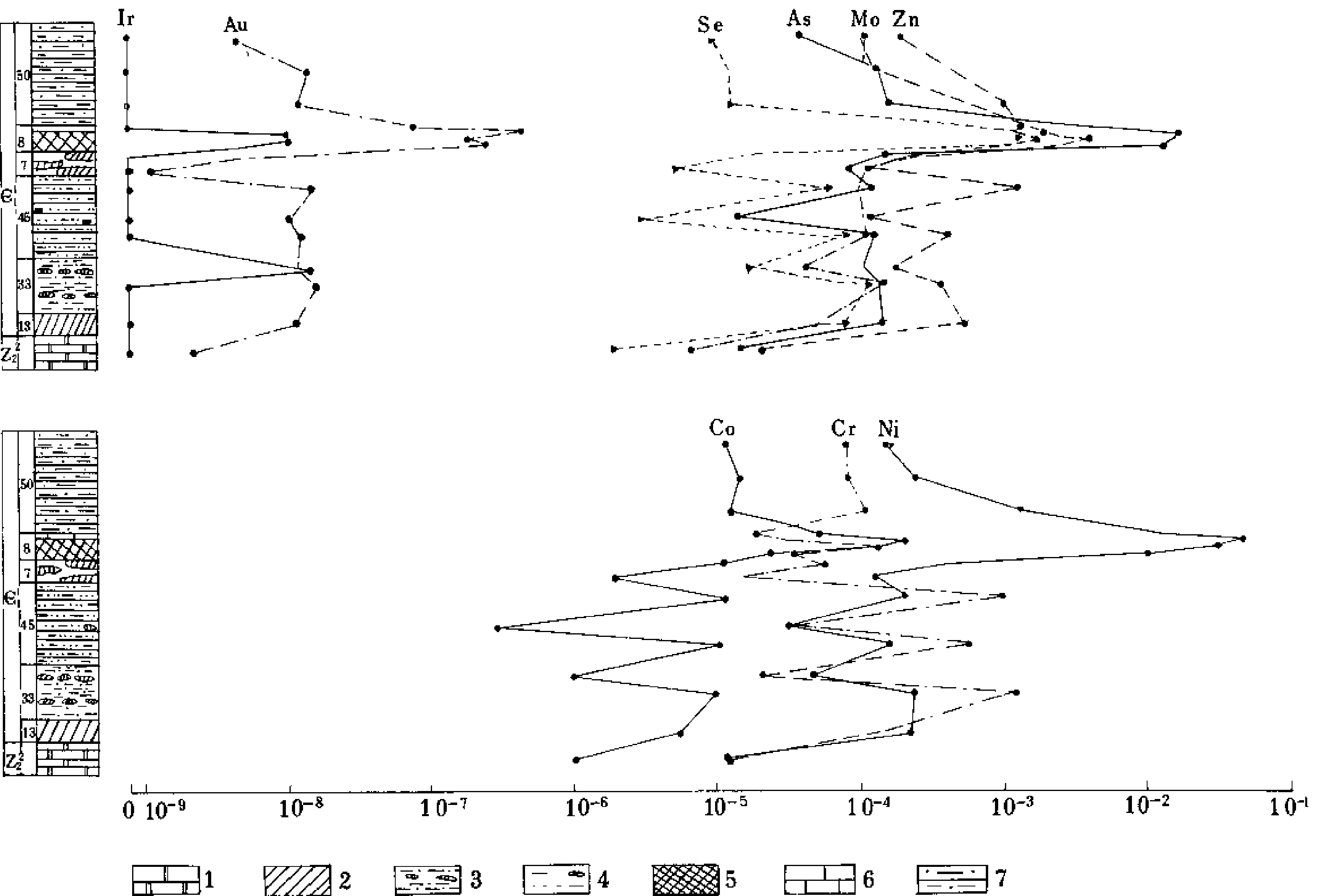


图 11-12 贵州新土沟剖面含矿关系元素演化图

1—白云岩；2—磷块岩；3—磷结核层；4—黑色含磷结核泥质粉砂岩；5—镍钼多元素层；6—灰岩；7—黑色粉砂质页岩

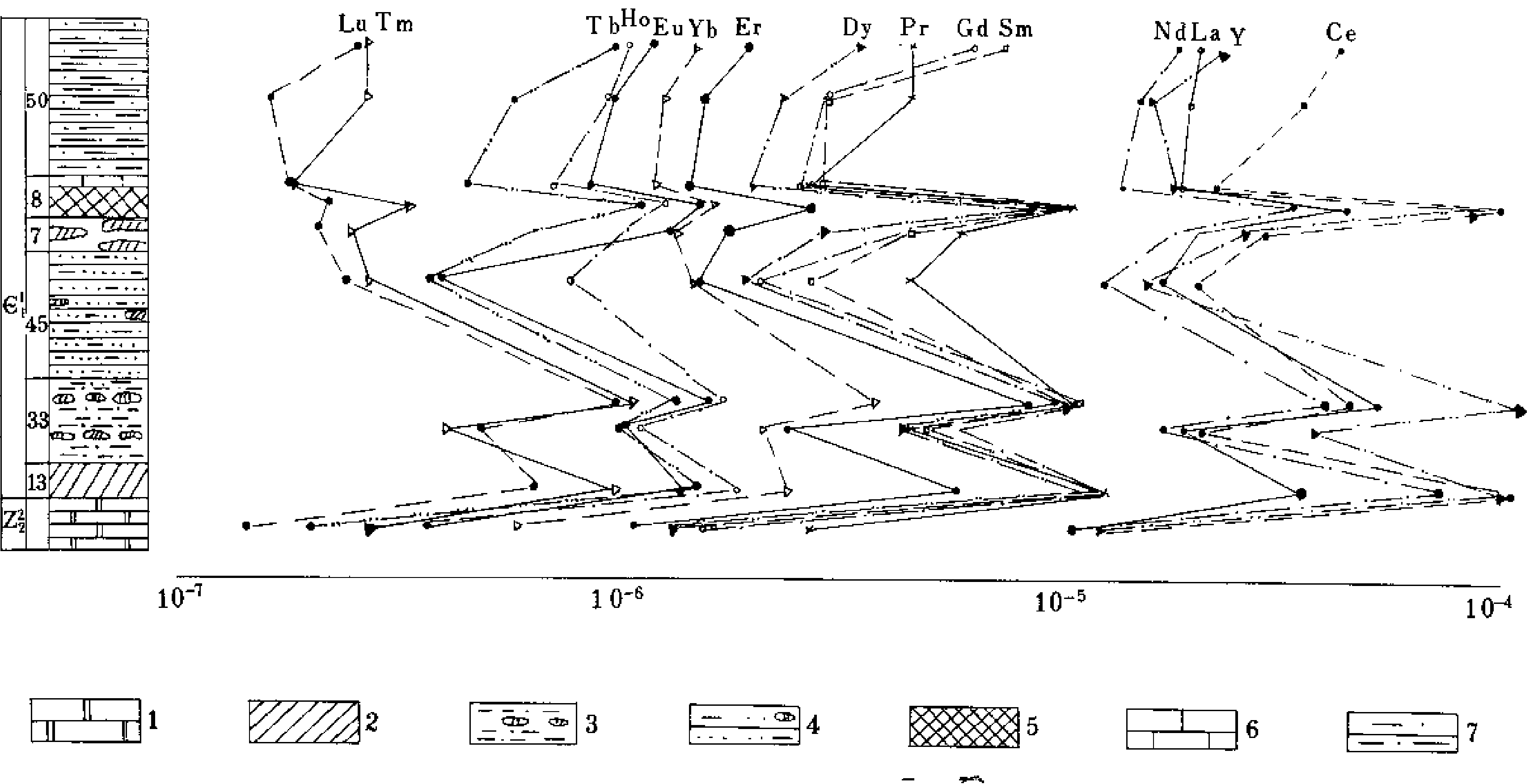


图 11-13　贵州新上沟剖面含矿岩系稀土元素演化图

1—白云岩；2—磷块岩；3—磷结核层；4—黑色含磷结核泥质粉砂岩；5—镍钼多元素层；6—灰岩；7—黑色粉砂质页岩

来源的，U、Th、Sr、Ba、稀土及少量 Au 与 Ni 则与陆源及海源（海底火山喷发、热卤水、热泉等）有关。这些多来源的复杂元素组合在缺氧环境中共存，并富集成矿，而且缺氧环境还有利于它们的长期保存。广泛分布于下寒武统底部的黑色岩系及 Ni-Mo 多元素层是缺氧事件和稀罕事件的共同产物。

对 Fe、Mo、Ni、Ag 等硫化物矿床和富钾岩石、铀矿、钒矿床等以及海相腐泥型石煤而言，尽管其矿物和化学组成有很大区别，但它们有一个共同特点，就是均赋存于黑色岩系中。其形成条件和保存条件与黑色岩系的一致，也就是与缺氧的、富微生物和有机质、富粘土质的沉积环境一致。有机质、粘土对微量元素具有极大的吸附和捕捉能力，而微生物的活动对这些元素的富集也起着重要作用。因此，这类矿床主要形成于同生沉积和早期成岩阶段。

为了强调这类矿床物质来源的多源性以及缺氧环境和微生物的重要作用，作者提出了本类矿床的总的形成过程框架（图 11-14）。从中可以看出，宇宙物质（以直接降落为主）、陆源物质（部分主要以悬浮态及有机络合物形式搬运，部分以泥、粉砂形式搬运为主）以及海源物质通过各种搬运形式进入缺氧海盆中。在缺氧条件下，它们经历了更为充分的海解，并在微生物和粘土矿物的作用下，分别形成硫化物、有机化合物而被吸附或淀积。

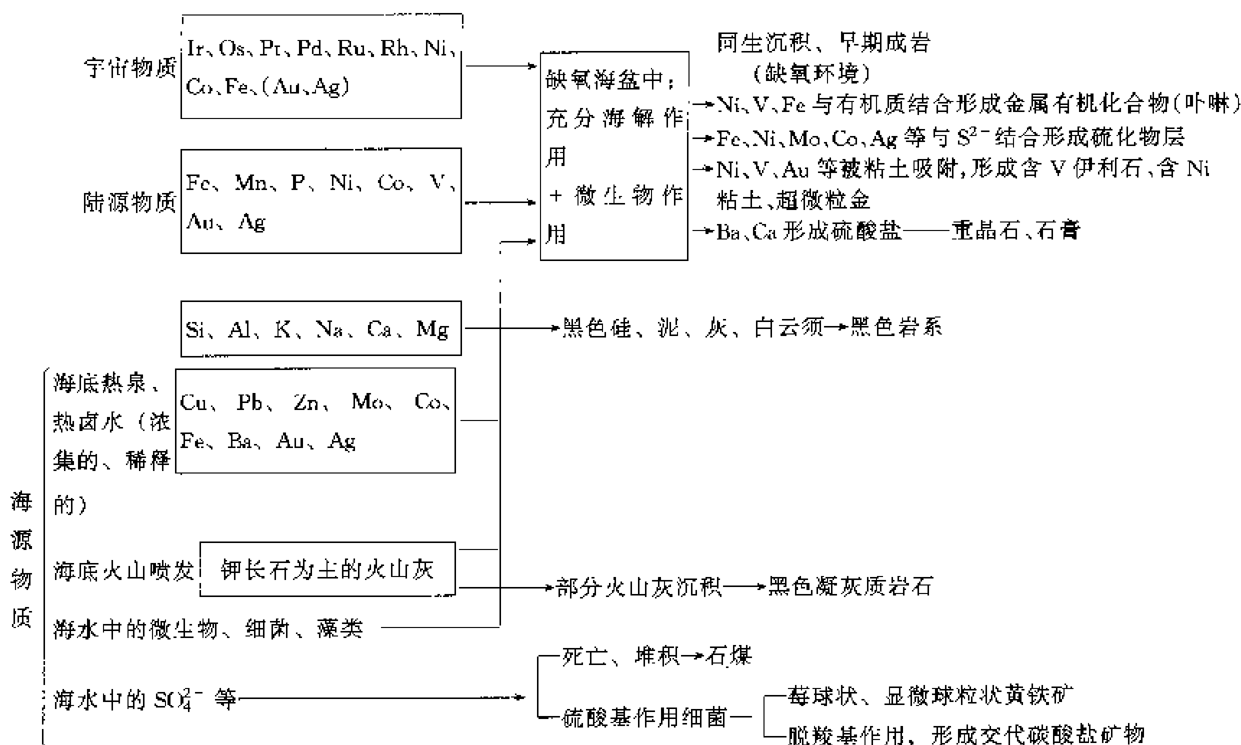


图 11-14　以 Fe、Ni、Mo、Au、Ag 为主的多元素硫化物矿床的形成过程示意图

二、碳酸锰矿床

中国的锰矿床以沉积矿床和表生矿床最为重要，并分别占全国锰总储量的 71% 和 16%。沉积锰矿床可分为泥质岩型、黑色岩系型、碳酸盐岩型和硅-泥-灰岩型。赋存于黑色岩系中的大、中型碳酸锰矿床及其重要表生锰矿床的总储量竟占全国锰总储量的 48%，

因此具有十分重要的工业意义。

黑色岩系型锰矿床主要分布于扬子地台及其边缘地区和华南红壤、黄壤分布区。在地层中分布于自中元古代至早三叠世的13个层位内（Fan 等，1992）。

按含矿岩系岩类组合，可将黑色岩系型锰矿床分为：①黑色页岩亚类；②黑色硅岩-硅页岩亚类；③深灰色灰岩亚类。黑色页岩亚类锰矿床具有最重要的工业意义，主要形成于早、晚震旦世和晚二叠世，其次为中元古代和中、晚奥陶世。黑色硅岩-硅页岩亚类的原生碳酸锰矿床工业价值较小，但在晚泥盆世早期和早二叠世形成的黑色硅岩-硅页岩内的含锰灰岩的表生氧化矿床（如广西木圭、平乐，湖南东湘桥等）却具有重要的工业意义。深灰色灰岩亚类锰矿床多属小型。

三个亚类矿床的规模、矿石的质量与碳酸锰淀积前缺氧环境的规模、缺氧的程度和时间的长短，以及碳酸锰形成时盆地地球化学条件转变的情况等有着密切关系，在此不一一分析和讨论（Fan 等，1992）。

下面仅以湘潭式锰矿床为例，讨论黑色岩系型碳酸锰矿床的特点及形成过程。

早震旦世晚期间冰期黑色岩系内的碳酸锰矿床分布最广、规模最大，含矿系属黑色页岩亚类。其中的大、中型矿床就有11个，分布于湘、黔、川、鄂一带，如湘潭、民乐、大塘坡、小茶园、古城等地，构成一个重要成矿区。

矿床赋存于间冰期黑色岩系内，其上、下均为冰碛岩。以湘西花垣县民乐矿床为例，下冰碛层称椿木组，间冰期沉积称民乐组，上冰碛层称南沱组。其中民乐组下段为黑色岩系夹锰矿层（即含矿岩系），上段为绿灰色页岩和泥岩。我们将含矿岩系分为含矿层及其上、下围岩三部分（图11-15）。矿下围岩厚约10m，形成由砂岩到黑色粉砂质页岩（时夹凝灰物质及白云质）的海进序列。含矿层总厚8m，由碳酸锰矿层与黑色页岩互层组成。其中Ⅰ、Ⅱ矿层最为重要，它与Ⅲ—Ⅴ矿层之间为厚1.5m的黑色页岩，其中富含黄铁矿纹层及小透镜体。

从图11-15可以看出，SiO_2、Al_2O_3、K_2O、Na_2O 与 CaO、MgO、MnO 及部分 FeO 的变化分别与其相应岩石（前者为泥质岩，后者以碳酸锰为主）的变化相吻合。部分 Fe^{2+} 还与围岩中的黄铁矿一致。微量元素含量也有明显不同，Cr、V、Ti、Cu、Co、Ni 在矿石中的含量最低，而在黑色岩系中含量高；Ba 则更多地富集于含凝灰质及含硅质黑色页岩中。

碳酸锰矿体与围岩呈整合接触，Ⅰ、Ⅱ矿层为工业矿体，并以Ⅱ矿层最为重要（占全区总储量的98%）。Ⅰ矿层平均厚1m，呈透镜状或似层状。Ⅱ矿层平均厚2.7m，以层状为主。全区Ⅰ、Ⅱ矿层不同元素平均含量（%）分别为 Mn 16～20、Fe 3.4～2.6、S 2.4～1.5、P 0.035，Mn/Fe 比值为4.5～7.8。矿石中还含 Co、Ni、Cu、Pb（25×10^{-6}～50×10^{-6}）、Zn（约 100×10^{-6}）及 Ag（0.1×10^{-6}～0.2×10^{-6}）。矿石属含铁较低的高磷锰矿石。

碳酸锰矿石主要由菱锰矿、镁锰白云石、含锰白云石等组成。矿石呈黑色、灰黑色，有机碳平均含量为3.57%。矿石呈致密状、纹层状，前者常含凝灰质条带及碳沥青球体。显微镜下矿石由显微凝块状集合体（0.05～0.7mm）组成，集合体形状极不规则。显微凝块体本身是由极细粒（1～5μm 及 6～10μm 两个粒级）碳酸锰的球粒组成的，凝块体之间为碳质物、粉砂、粘土、显微球粒及莓粒状黄铁矿，而它们也正是黑色页岩的主要组成

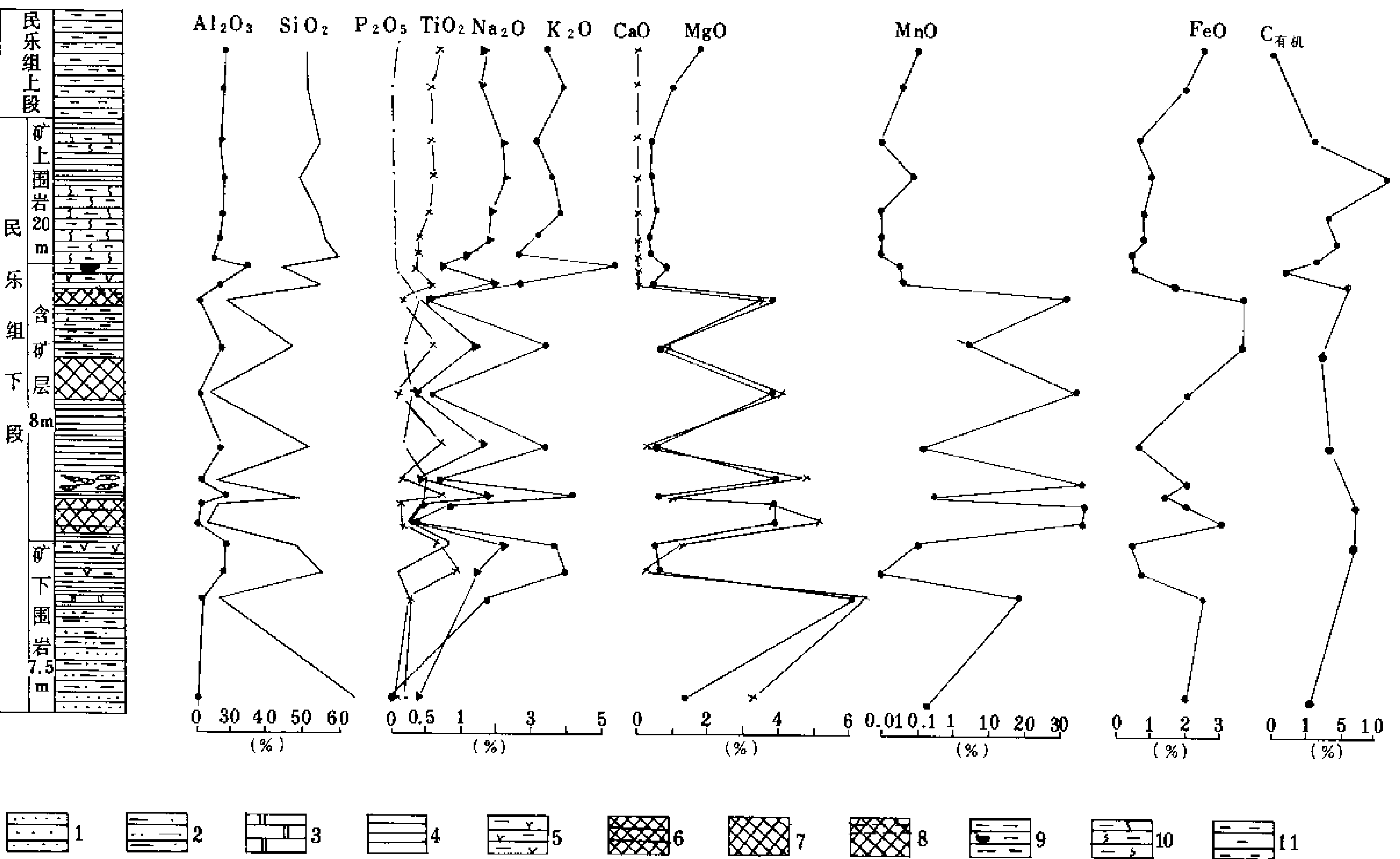


图 11-15 湖南民乐下椿木含矿岩系沉积序列及元素演化

1—石英岩状砂岩；2—黑色粉砂质泥岩；3—黑色含锰白云岩；4—黑色伊利石页岩；5—黑色凝灰质伊利石页岩；6—黑色碳酸锰矿；7—黑色含碳沥青球状碳酸锰矿；8—灰黑色条带—纹层状碳酸锰矿；9—黑色含黄铁矿纹层及小透镜体页岩；10—黑色含硅质页岩；11—绿灰色页岩

部分。尹磊明（1989）在这类矿石中发现了大量变异球集藻——*Sphaerocongregus variabilis*（Moorman，1974）和生物细胞降解、破坏后形成的显微球粒。

本类锰矿床的物质来源以海源为主，陆源为次。在湘黔交界地区，由于深大断裂的存在，热水溶液及热卤水也可提供较多成矿物质。在含矿岩系及矿石内经常见到晶屑凝灰质夹层、火山岩屑及细粒凝灰物质。湖南地质矿产局405队等（1985）发现在平面上火山物质的富集地段恰好是主矿层分布的中心地带和锰、磷含量高的地带，这很好地说明了部分锰质是由火山喷发提供的。

缺氧环境不但有利于陆源锰和海源锰的彻底海解，而且可以使锰呈溶解状态长期蕴集在水盆地内。如当代最典型的缺氧盆地黑海中就蕴集着1亿吨的溶解态的锰（Roy，1976）。民乐锰矿层的厚度和质量与黑色页岩的厚度呈正相关关系这点（湖南地质矿产局405队等，1985）也证明了缺氧环境持续的时间越长，溶解锰在水盆内蕴集的越多，也就越有利于形成规模巨大的锰矿床。因此，缺氧环境的形成方式和规模大小对锰矿床的形成十分重要。湘潭式大中型锰矿床的分布与下冰碛层的展布密切相关，反映了其密切关系。

作者认为，早震旦世晚期间冰期的大面积缺氧环境是由于下部冰川溶融导致海平面上升形成的。在陆上冰川与冰海沉积和冰海沉积与多源冰海沉积的交替带内，缺氧环境与微氧化环境的交互出现，甚至短暂的地表暴露都是可以经常发生的，这就使碳酸锰有可能直接淀积成矿。由此可见，在古老地质时代，由于古大气圈内自由氧含量较低，碳酸锰可以是原生沉积的，也可以是在成岩阶段交代氧化锰而形成的。

矿石中碳酸锰的产出状态和有机质分析证实，某些碳酸锰是由蓝藻（主要是变异球集藻）直接形成的，而另一些则是由生物化学作用形成的。

综上所述可以看出，与上述硫化物矿床大不相同，黑色岩系型碳酸锰矿床的形成经历了蕴集、淀积和成岩再富集三个阶段，可称为“三阶段成矿”。蕴集阶段与缺氧环境有密切关系，它为碳酸锰的淀积准备了物源，这也正是黑色岩系与碳酸锰矿床之间成因联系之所在。矿质的淀积与沉积地球化学条件的改变直接有关。在成岩再富集阶段，主要发生生物化学作用，含矿系内有机质的多少决定了碳酸锰矿再富集的程度。黑色岩系型碳酸锰矿床中的黑色页岩亚类、黑色硅岩-硅页岩亚类和深灰色灰岩亚类矿床的规模和矿石的质量依次降低，与上述三阶段成矿条件的逐渐变差有关。黑色岩系型碳酸锰矿床的形成过程可综合为图11-16。

三、碳酸钡-硫酸钡矿床（毒重石-重晶石矿床）

黑色岩系中的毒重石-重晶石矿床在我国主要赋存于古生代，特别是下古生代地层内。寒武纪、志留纪黑色岩系中广泛分布着大型、超大型层状毒重石-重晶石矿床，如湖南、湖北、陕西、四川、广西、贵州等地，而奥陶纪、泥盆纪的碳酸盐岩及泥质岩中则以脉状重晶石矿床为主，如四川、广西、贵州等地。虽然后者并不赋存于黑色岩系中，但脉状矿床的物质来源无疑来自沉积地层。如何解释寒武纪—泥盆纪期间上述地区的古海水中富集了如此多的钡也是一个值得重视和研究的古海洋化学问题。因此把我国南方下古生界作为整体来研究黑色岩系型层状重晶石矿床和以碳酸盐岩为容矿主岩的脉状重晶石矿床之间的关系，并探讨其古海洋化学特征和演化以及与全球缺氧事件的联系是个十分重要的课题，但是对该课题的研究尚处于初始阶段。这里仅以秦岭陕南地区下寒武统黑色岩系中的毒重石-重晶石矿床为例，讨论这些矿床的特征及其形成过程。

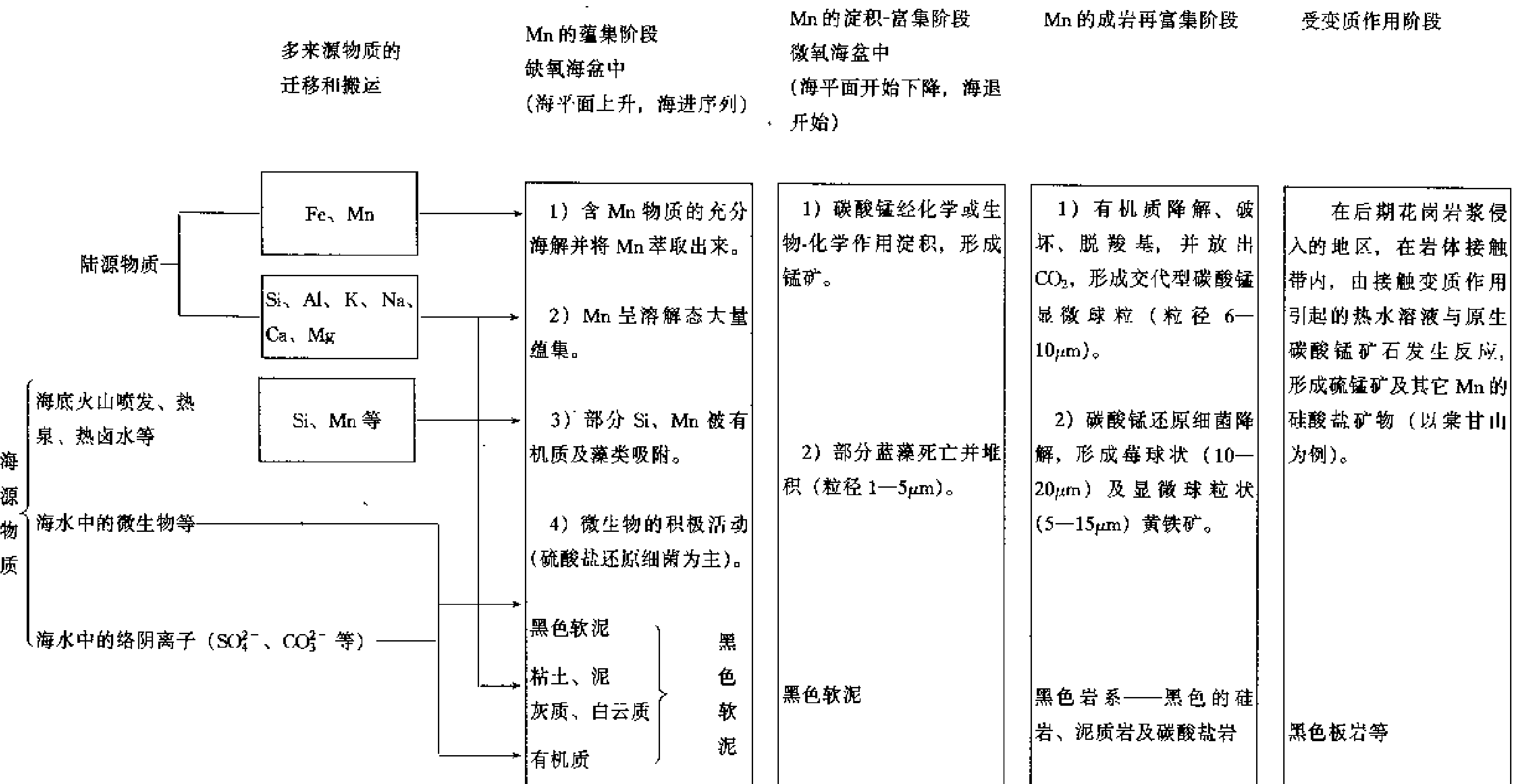


图 11-16　黑色岩系型碳酸锰矿床形成过程示意图

陕南东部的石泉、日河、镇坪、紫阳一带广泛分布着下古生代黑色岩系。它主要由黑色硅岩、泥质岩及其变质岩（板岩、千枚岩、片岩、石英硅岩等）组成，其中赋存有金、银、钒、石煤、毒重石-重晶石等矿床。区内发育有NW-SE向的三组大断裂带，由北向南依次为月河断裂带、红椿坝断裂带、大巴山断裂带。断裂带之间为复背斜、复向斜。下寒武统的毒重石-重晶石矿床分布于大巴山断裂带附近，如紫阳县毛坝鲁家坪、黄柏树湾及四川城口巴山一带。下面简略介绍毛坝鲁家坪的矿床。

紫阳县毛坝鲁家坪的下寒武统由鲁家坪组及箭竹坝组组成，总厚1000余米。其下的下震旦统主要是浅色酸性火山岩、绿色细碧岩、火山砾岩、凝灰岩和层凝灰岩，而上震旦统由厚层白云岩夹硅岩及板岩组成。

鲁家坪组分为两个岩性段：下岩性段由厚层黑色硅岩（厚70m）和薄层—中层黑色硅岩夹矿层（厚33m）组成；上岩性段由黑色粉砂质板岩（厚约200m）及黑色千枚岩（厚约100m）组成（图11-17A）。因此，鲁家坪组从下到上为一个黑色硅岩→黑色板岩→黑色千枚岩的沉积序列，而毒重石-重晶石矿则形成于黑色硅岩与黑色板岩、千枚岩的过渡带内。

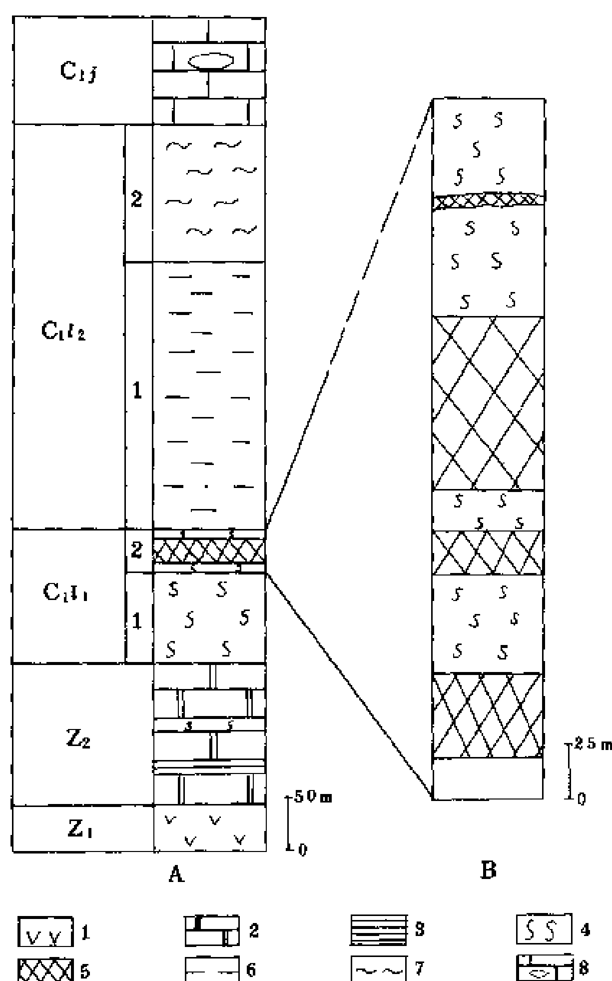


图11-17　鲁家坪震旦系—下寒武统(A)和含矿系(B)柱状略图

1—火山岩；2—白云岩；3—黑色板岩；4—黑色硅岩；5—毒重石-重晶石；6—黑色粉砂质板岩；7—千枚岩；8—含透镜体的灰岩

含矿岩系厚约33m，主要由薄—中层黑色硅岩与毒重石-重晶石矿层的互层组成（图11-17B）。含矿岩系的下、中、上部均赋存有矿层。下矿层总厚6m，由两个矿层与硅岩互层组成，矿石以钡解石为主，厚度变化大。中矿层厚8m，为主矿层，以毒重石、重晶石为主，夹有薄层黑色硅岩。上矿层是夹于黑色硅岩中的毒重石-重晶石薄层，无工业价值。

含矿岩系底部的硅岩多呈厚层状，以黑色隐晶硅岩为主，隐晶石英粒径小于0.001mm，并与黑色碳质物呈微细水平层交互。硅岩层顶部时见5～6mm大小的磷结核。

与矿石呈互层产出的黑色硅岩多呈薄、中层状，除隐晶质硅岩外还出现较多的微晶硅岩、生物硅岩（见努亚藻（?）、海绵骨针等）及纹层状硅岩，其总有机碳含量（*TOC*）为0.24%～1.15%。用色谱-质谱联用仪器分析出了硅岩中的多种烷烃。

下层矿矿石呈灰黑色、黑色，以致密块状、豆状、纹层状构造为主，有时见条带状、砾状构造，常具放射状结构。矿石矿物以钡解石为主。

中层矿石以致密块状为主，灰黑—灰色，多具细粒结构，矿石矿物以重晶石、毒重石为主。

鲁家坪中层矿内毒重石的 $\delta^{13}C$ 值为 -13‰～-22.5‰，$\delta^{18}O$ 值为 -10‰～-14.4‰。巴山矿区钡解石的 $\delta^{13}C$ 值为 -11.94‰～-15.64‰，$\delta^{18}O$ 值为 -11.84‰～-14.98‰；毒重石 $\delta^{13}C$ 值为 -15.13‰～-27.31‰，$\delta^{18}O$ 值为 -13.86‰～-14.31‰；重晶石的 $\delta^{34}S$ 值为 29.84‰～37.03‰❶。

综上所述可以看出，毒重石-重晶石矿床与黑色硅岩有着密切的成因联系，而且矿层往往处于由黑色硅岩向泥质岩的过渡带内。矿床多分布于大的断裂带附近，那里常常是热泉、热卤水的通道。黑色硅岩中大量生物及烷烃类的发现说明它与具高生物生产率的上升流有密切成因联系。因此，黑色岩系的成因可能与热缺氧环境和微生物有关。放射状、玫瑰花状钡解石、毒重石及黑色硅岩中的结核是早期成岩作用的产物，碳同位素数据反映了生物化学作用的重要影响（范德廉等，1991）。重结晶的重晶石、毒重石、黄铁矿等说明矿床还经受了晚期成岩作用及初级变质作用。

---

❶ 贺正中等，1987，四川城口巴山镇矿区初步普查报告。

第十二章 风化成矿作用

第一节 研究历史及研究现状

“风化作用”这个术语由来已久，专门阐述风化作用或红土化作用的专著不少。80年代初期，国际上的IGCP129项目便是专门研究风化作用的。以后印度地质调查所（1986）编写了《红土化作用》专著。1991年，由法国人M. Thiry和J. M. Schmitt以及作者等发起并组织的IGCP317项目——“前第四纪地球上风化作用记载”（简称“Continental ANSWER”），便是更广泛地研究古风化作用的项目了，其中包括古风化成矿作用课题。可见风化作用已逐渐为人们所重视。风化成矿作用是近年来才提出来的，不少人称表生成矿作用。由风化作用产生的有经济价值的风化矿床叫风化壳矿床，也称红土矿床，形成这种矿床的风化作用叫风化成矿作用。现在已有一些矿床学教科书开始专门讨论风化成矿作用，但对其含义的认识尚不统一。目前比较符合实际情况的对风化成矿作用的含义的描述是这样的：“暴露在地表或在潜水面以上的岩石和矿床在太阳能、大气、水（大气降水）、生物的作用下，发生的物理的、化学的、生物的分解作用，使有用物质原地聚集的成矿作用，由这种作用形成的矿床叫风化矿床”（刘文汉，1984）。实际上，由风化成矿作用形成的风化矿床远比这个含义复杂得多，涉及的范围也广得多。它不仅包括暴露在地表的风化矿床，也包括在潜水面以上及潜水面以下一定深度范围内由风化成矿作用形成的风化矿床。现在，越来越多的人用“风化壳矿床”取代“风化矿床”，这样就更符合实际情况。有现代的风化成矿作用形成的矿床就必然有第四纪更新世以前古风化成矿作用形成的古风化矿床或古风化壳矿床。“风化壳”这个术语最初是欧洲地质工作者用来表达广泛分布在岩石上的风化残积物质的（L. Robert等，1980）。这个术语在40多年前用来描述澳大利亚、原苏联及其他国家境内的富铁矿时用得较多，叫“风化壳铁矿”，实际上应该是“古风化壳富铁矿”。近年来廖士范等对这种矿床多有讨论。对风化成矿作用的讨论散见于对各有关矿种的矿床成因讨论中，例如铝土矿、镍矿、富铁矿、富锰矿、金矿、钴土矿、稀土矿、粘土矿等。将其作为一门专门的矿床学的分支学科进行讨论的专文、专著还不多。实际上，各有关矿种的风化成矿作用的地球化学行为、成矿机理、成矿模式大同小异，但又有各自的特点。现在已积累了较为丰富的地质资料，因而可以将风化成矿作用作为矿床地质学中独立的分支学科进行专文讨论。

现在越来越多的人相信全部铝土矿都是风化成矿作用形成的。对铝土矿由风化（包括化学风化和生物风化）作用形成的机理研究较详细的是L. B. Dominique等（1984）。J. B. Maynard（1983）认为全部铝土矿是风化作用形成的，他列举了各种不同的水体中铝离子的含量，不到1×10^{-6}甚至是零，证实铝土矿不可能是由胶体沉积形成的。他对铝土矿的迁移就位也有一些讨论。廖士范等（1991a）除用地球化学观点及氧、氢同位素值证实全部铝土矿是由风化作用形成的以外，还从各个方面阐述了铝土矿既不是机械碎屑沉

积，更不是胶体化学沉积，而是风化壳中铝土物质迁移就位形成的观点。

镍的储量80%以上来自风化成矿作用形成的红土镍矿（Richard Edwards 等，1986），大洋洲的新喀里多尼亚小岛上的风化镍矿竟占世界镍金属储量的70%。A. Lacroix（1942）及以后的J. J. Tresases（1943）、E. Richard等（1986）都对其成矿机理有详细讨论。

古巴、印度尼西亚都有丰富的风化壳镍矿。Hotz（1964）对美国西部俄勒冈州、南非，Zeissink（1969）对澳大利亚等一些地区红土镍矿的风化成矿作用的地球化学都有深入的研究。我国云南省地质矿产局所属地质队对云南墨江超基性岩的风化壳硅酸镍矿（称其为风化壳镍矿）的风化成矿作用也有较详细的讨论[1]。

据统计，全世界有70%的富铁矿是风化成矿作用形成的[2]。F·G·帕西瓦尔（1976）[3]研究几内亚的科纳克里现代气候条件下风化成矿作用形成的红土铁矿以后，认为热带地区风化成矿作用形成的红土铁矿是干湿交替气候下形成的。巴西米纳斯-吉拉斯的风化壳铁矿，主要是因铁英岩风化以后 SiO_2 被地下水带走从而使铁质富集而形成的。红土铁矿在全球低纬度地区广泛分布，对其成矿地球化学行为的报道很多。著名的西澳大利亚哈默斯富铁矿便是古风化壳富铁矿（过去称为风化壳铁矿）。

富锰矿几乎全部是由贫矿石经风化成矿作用形成的。最早研究风化富锰矿的有Fermor（1909），以后有Putzer（1968）、Thienhaus（1967）、Trescases（1973），以及我国侯德封、叶连俊，云南、广西、贵州、湖南等地质矿产局所属单位。D·A·克里勒等（1980）[4]对锰的地球化学行为以及风化过程中形成富锰矿的化学反应过程、原理的讨论很详细。

不少金矿是风化成矿作用形成的，类型有风化壳金矿、红土金矿及古风化壳金矿，最著名的澳大利亚的Bodinton红土金矿（赋存在红土铝土矿石中）、巴西的Muto Grosso红土金矿及南非前寒武纪一部分古土壤中的层状古红土（古风化壳）金矿等都是。J. E. T. Martini（1987）[5]对古红土金矿的地球化学研究较多。他认为该处金是富含硫化物的地下水从玄武岩中以及从某一层古土壤中淋滤出来后由于 HS^- 的活度降低的。

风化成矿作用形成的稀土矿在我国南岭地区分布较广泛，储量也较大。据江西、广东、湖南、广西等省（区）地质矿产局所属地质队及李久成的研究[6]，是风化壳离子吸附型稀土矿。其他低纬度地区国家这种风化壳（红土）离子吸附型稀土矿也是很多的。

粘土矿很大一部分是风化成矿作用形成的风化壳粘土矿，如我国著名的江西景德镇高岭石矿，苏州高岭石矿，湖南、广东、江西、广西的一些风化残积高岭土矿。袁慰顺

---

[1] 云南省地质矿产局，1990，云南省区域地质矿产总结。

[2] 冶金工业部情报标准研究所，1976，国外前寒武纪铁硅建造风化淋滤型富铁矿床成因理论及找矿方法，110～120页。

[3] F·G·帕西瓦尔，科纳克里红土铁矿，国外前寒武纪铁硅建造风化淋滤型富铁矿成因理论及找矿方法，5～10页，冶金工业部情报标准研究所，1976。

[4] D·A·克里勒、R·K·科米克、H·L·巴恩斯，1980，锰的地球化学概述，第1卷，1980，293～334页。杨树人译，刊于"国外锰矿床"，地质矿产部情报研究所，1982。

[5] Martin J. E. J.，1986，古土壤中层状金矿化形成机理，贵州地质科技情报，1987年第2～3期（总39～40期），21～26页。

[6] 李久成，1990，广东基性岩风化吸附型钪矿资源远景初步调查报告。

(1990)、谢惠清（1990），广东地质矿产局704队以及江西、广西地质矿产局所属地质队对其地球化学成矿作用研究得较为详细[1]。1989年于法国召开的第九届国际粘土会议对这种风化成矿作用形成的粘土矿的讨论也很多。尽管我国及国际上对这种成矿作用所用名称不同，有的叫表生作用，有的用风化作用，但实质上都是风化成矿作用。

对这类矿床的命名并不统一。作者的意见是，风化后呈结壳状的以命名为风化壳矿床为宜，呈松散土状且矿石与红土混杂的，应称为红土矿床。有的矿床中的矿石虽全部呈结壳状，但因历来沿用“红土矿”，如红土铝土矿，则仍按习惯命名为红土铝土矿。本文便是按照这个原则命名矿床名称的。

除了古风化壳矿床有隐伏在地下的矿体以外，其余风化壳矿床、红土矿床均裸露在地表，开采条件良好，且品位富、易于冶炼。因此，这种矿床在人类生产活动中日益重要。近年来，国内、外油气研究者发现，古风化壳喀斯特溶洞、裂隙还是良好的储集地质体，因而也受到重视。

第二节　风化成矿作用的环境与条件

风化成矿作用只有在一定的气候、地理位置、地形条件和地质构造条件下才能形成矿床，否则就不可能形成矿床。

1．气候及地理位置条件

据土壤学家的意见，热带、亚热带以化学风化作用为主，温带以生物化学风化作用为主（李庆逵，1983）。风化壳矿床或红土矿床多数分布在南、北纬25°以内，少数在32°以内的热带、亚热带的森林气候、雨林气候或草原气候地带，而且都是在大陆的近海洋地带（表12-1）。这些地带既炎热又潮湿多雨，雨季湿度大，地表水不易蒸发，岩石容易遭受化学风化作用，岩石中易溶物质容易流失，而不易溶解流失的元素则得以保存，有的与其他元素结合成新的风化矿物，从而产生风化成矿作用。例如，岩石中的碱金属及碱土金属、卤族元素等，以及一部分SiO_2被地下水溶解流失，一部分SiO_2与Al_2O_3结合成高岭石。天气炎热有利于风化成矿作用的进行。一般来说，温度每增加10℃，化学反应速度可增加2～2.5倍。在大陆中心，由于雨量稀少，长年干燥，蒸发速度大，不易发生化学风化作用，因而在这些地区是找不到风化壳矿床（红土矿床）的。

古风化壳矿床（或古红土矿床）是指前更新世某一地质历史时期形成的风化壳矿床，其古地理位置与现代的风化壳矿床、红土矿床的地理位置相同，均为南、北纬20°～25°以内的低纬度区，也就是热带、亚热带森林气候、雨林气候或草原气候区，因此古风化成矿作用形成的矿床的成矿机理与现代的风化壳矿床、红土矿床的成矿机理相同。例如我国贵州早石炭世古风化壳铝土矿床是在北纬8.2°的热带草原气候条件下形成的，山西、河南晚石炭世古风化壳铝土矿床是在南纬20°～23°的亚热带森林气候条件下形成的，四川晚二叠世古风化壳铝土矿床是在南纬7°热带森林气候条件下形成的（廖士范，1991a）。有人总结了化学风化作用形成的红土铝土矿的气候条件，即年平均气温为26℃，最热平均30℃，

---

[1] 袁慰顺（1990）、谢惠清（1990），广东地质矿产局704队以及江西、广西地质矿产局所属地质队研究资料，见1990年全国烟台粘土矿学术会议文献。

表 12-1　主要风化壳矿床（红土矿床）地理位置

矿种	国家或地区（储量或规模）	纬度	气候	临近的海洋	平均年降雨量（mm）	参考资料
红土铝土矿	几内亚（矿石储量 90 亿 t）	N8.2°	热带雨林	西面临大西洋	3000～3500	矿石储量根据 Sam H. Potlerson 等，1988；其他根据世界地图册，1988，地图出版社
	澳大利亚韦伯（矿石储量 37.3 亿 t）	S13°	热带草原	北面临阿弗拉海	750～2000	
	巴西（矿石储量 19 亿 t）	S5°	热带草原	北面临大西洋	1000～2000	
	印度东海岸（矿石储量 11.2 亿 t）	N20°～23°	热带草原	东临孟加拉海湾	＞4000	
	喀麦隆（矿石储量 10 亿 t）	N0°～6°	热带草原	西临几内亚海湾	9000	
风化壳镍矿	新喀里多尼亚（镍金属储量 4300 万 t）	S20°～22°	热带草原	珊瑚海中小岛	＞1000	根据世界地图册，1988，地图出版社
	古巴奥连特省（大型镍矿）	N20°～22°	热带雨林及草原	加勒比海中岛屿		
	印度尼西亚苏拉威西岛（大型）	S2°	热带雨林	北临托米尼海东临班达海	＞2000	
	中国云南墨江（中至大型）	N22°	亚热带	南距孟加拉湾 500km	1600～1800	根据中国水文地质图，1983，地质出版社
红土铁矿或风化壳铁矿	几内亚科纳克里（超大型）	N8.2°	热带雨林	西临大西洋		根据世界地图册，1988，地图出版社
	古巴（超大型）	N20°～25°	热带雨林到热带草原	在加勒比海与大西洋之间的小岛	2000～3000	
	巴西米纳斯-吉纳斯（超大型）	S20°	亚热带森林	东临大西洋	1000～2000	
	菲律宾棉兰老岛（大型）	N7°	热带雨林	四周均为海洋包围，全岛东西宽 250km，南北长 300km	2000～3000	
风化壳锰矿	巴西巴拉洲（大型）	S4°～5°	热带雨林	北临大西洋	1000～2000	根据世界地图册，1988
	云南白显（大中型）	N25°	亚热带	南距孟加拉湾 500～600km	1500～2000	气候雨量根据中国水文地质图，1983，地质出版社
红土金矿	西澳大利亚 Bodinton	S28°～30°	亚热带阔叶林气候，干湿交替	西临大西洋	500～1200	根据世界地图册，1988，地图出版社
	巴西 Mato Groso	S10°～20°	热带森林	东北临大西洋	1000～2000	
风化壳稀土矿	江西省龙南、会昌、安远、寻乌、信丰（大中型）	N24°～26°	亚热带森林	东南临中国南海	1600～2000	气候、雨量根据中国水文地质图，1983，地质出版社
	广东省乳源、惠东、平远、和平（大中型）	N20°～25°	亚热带森林	东南临中国南海	1600～2000	

最冷平均20℃，每年温度总和为9000～10000℃，这正是热带、亚热带温度。另外，要求年平均降雨量1200～1500mm，且下雨月份多，干燥月份少；每年聚集暴晒热量为669～753 kJ/cm^2，每年聚集辐射量为167～251kJ/cm^2，辐射平衡293～335kJ/cm^2（G. Bardossy，1982）。这些气候条件与表12-1中所列的是相同的。形成其他矿种的风化壳矿床的气候条件与上述大致相同。

2. 地形条件及风化壳（红土）物质的迁移就位

风化成矿作用需要的地形条件也是很重要的。化学风化作用在地势低洼地区不易进行，因为易溶元素不能流失，从而常常达不到成矿的目的。例如铝硅酸盐矿物，在地势较高地区，因排水条件良好，硅质及其他易溶元素易被地表水、地下水带走，残留部分形成三水铝矿物；而在低洼地区，化学风化作用虽使铝硅酸盐类中原有矿物发生一定程度的改变，但硅质不易排泄，仍形成铝硅酸盐矿物，例如高岭石及其他粘土矿物。目前所知的一些风化成矿作用产生的原地残积风化壳矿床或红土矿床都是产在地势较高的地区。红土铝土矿、风化壳镍矿、风化壳富锰矿、风化壳（或红土）富铁矿、红土金矿、风化壳吸附型稀土矿中的原地残积的矿体，都产在较高的地区（如山岭的脊部），其与下伏母岩之间往往有被称为烂石层（saprolite）的过渡带。

风化成矿作用形成的风化壳物质（红土物质）也可迁移至附近或更远的低洼地区，甚至河、湖、海域中。这些风化壳物质在陆地上的迁移是通过重力、风力、地表径流、泥石流等的作用进行的；在水体中的迁移形式是高密度流或超高密度流。高密度和超高密度流沉积仍保存风化壳物质的结构、构造及矿物组成，很少见外来物质的加入。在这种风化壳物质的水体中，动物无法生存，所以很难见到动物化石及其碎屑，也很难见到水体中一般的机械碎屑沉积的分带现象及沉积现象。廖士范（1989a、b、c，1991a）在研究铝土矿时对这些问题有较详细的论述。

3. 构造条件

在地壳活动地带，例如地震频繁发生的地区，虽然气候、地形、地理条件都很好，容易产生风化壳物质（红土物质），但是这些地区的地壳活动频繁，风化壳物质容易分散、流失，因而很难找到有一定储量的风化壳矿床。所以，古风化壳矿床与下伏基岩之间或与上覆地层之间，一般来说都是呈平行不整合接触的，这已被无数古风化壳矿床证实，例如，地中海地区古风化铝土矿床（Г. И. 布申斯基，1984）及我国华北山西、河南，华南的贵州古风化壳铝土矿床（廖士范等，1989a、b、c，1991a）。所以，要形成风化壳矿床，必须有较稳定的构造地质条件；对于古风化壳矿床，还要有一个比较长的风化成矿作用时间，且被风化的母岩以易产生化学风化作用的岩石为好。母岩是产生某种风化壳矿床的先决条件。例如，风化壳镍矿都是由超基性岩石经风化成矿作用形成的，中国南岭风化壳吸附型稀土矿都形成于各类花岗岩的风化面上。

第三节　风化成矿作用地球化学

1. 风化成矿作用范围及物理化学环境垂直分带问题

风化成矿作用包括的范围究竟有多大？目前意见并不统一。过去，Fairbridge（1967）对表生作用（风化作用）的范围讨论得比较详细，认为地下水潜水面以上及以下一小部分

都属表生作用的范围。以往我国许多人都认为只有地下水潜水面以上才是表生作用的范围，潜水面以下便不是了。近年来已有少数人（王英华，1983；刘宝珺，1987）认为，潜水面以下一定深度也属表生作用的范围。但对究竟应到潜水面以下什么深度这个问题，国内外都没有解决。近年来，廖士范（1983、1985、1991a）对这个问题讨论得比较详细、具体。他认为，表生作用分上、下两个带：地下水潜水面以上属表生作用的氧化改造带；地下水潜水面以下200～300m以内属表生作用还原成矿改造带，或风化成矿作用还原成矿改造带。他是在研究贵州西部沉积改造菱铁矿及我国铝土矿后，结合由钻孔证实的改造或富集的深度的实际资料得出这一结论的。这个深度内菱铁矿被地下水（天水）改造（结晶），超过这个深度，菱铁矿不能被改造（即不结晶）。这个深度以内，铝土矿有表生富集现象，硅质被地下水（天水）淋失；超过这个深度，铝土矿贫化，硅质未受淋失。另外，他认为我国所有汞矿大部分是层控型沉积改造矿床。在统计全国各汞矿床的地质勘探线剖面后得知，汞矿体赋存深度都在地下水潜水面以下200～300m以内（廖士范，1985、1992）。根据水文地质学原理，潜水面附近为饱气带，潜水面以下40～50m为缓慢循环带，再往下至100～200m是深部循环带，200m以下便是地下水停滞带了。所以潜水面以下200～300m以内应是表生作用还原成矿改造带。大气降水在此带水平方向潜流，铝土矿在此带的表生富集就是受了大气降水的影响。基于以上事实，结合地下水的物理、化学环境。作者认为，风化成矿作用应该分为两个成矿带：在地下水潜水面以上的应叫风化成矿作用的“氧化改造带”，这是主要的风化成矿带；地下水潜水面以下200～300m以内的应叫风化成矿作用的“还原成矿改造带”，这对古风化壳矿床的表生富集非常重要。现在分别讨论如下。

风化成矿作用的氧化改造带中的地下水是向下渗流的，属于开放体系，个别地段可能为半开放体系，通常叫渗流带。这个带中主要富含游离的CO_2及O_2气体，还积累了H^+、HCO_3^-、HSO^-、有机酸离子及各种盐离子以及其他离子、络合离子（许冀泉等，1983）。水文地质工作者称之为饱气带，一般呈酸性。由于其中有游离的O_2气体，所以是氧化环境。这个带的渗流水是自上而下渗流的，所以岩石或贫矿石被风化成矿石的程度由上而下是逐步降低的，与下伏母岩没有一个截然的分界线。地下水潜水面以下200～300m以内，是“风化成矿作用的还原成矿改造带”，这个带的地下水是潜流水，是水平流动的。水中只含有时多时少的游离的CO_2气体，不含游离的O_2气体，所以是还原环境。向下上述离子、络合离子逐渐减少以至于消失。这个带的地下水的酸碱度主要取决于游离CO_2气体含量的高低。温度低时含CO_2多，呈酸性，pH值可以到5；温度高时含CO_2少，呈碱性，pH值可以达到9（曹荣龙等，1980；廖士范等，1983）。风化成矿作用还原成矿改造带是半封闭体系，部分可能是封闭体系，压力一般较大。其以下是地下水停滞带，元素、化合物即使被溶解了也无法迁移流失，因而不能产生风化成矿作用。

综上所述，风化成矿作用各带的物理、化学环境垂直分带情况，可概括如表12-2。

据氧、碳同位素组成研究，各国正常海相碳酸盐矿物未受大气降水影响时的$\delta^{18}O‰$（SMOW）值比氧化改造带及还原成矿改造带的深度内受大气降水影响生成的碳酸盐矿物的高5到8，正常海相碳酸盐未受大气降水影响的$\delta^{13}C‰$（PDB）是+1到+5，而上述深度内受大气降水影响生成的碳酸盐矿物的$\delta^{13}C‰$值由−1到−5（廖士范，1983）。

2．岩石风化时元素溶解迁移顺序及其地球化学问题

表 12-2 风化成矿作用各带物理、化学环境垂直分带（据廖士范等，1991a，稍加修改）

成矿作用各带名称	地下水各带名称（流动方向）	氧化还原电位（E_h 值）	酸碱度（pH 值）	深 度（m）	含游离 CO_2、O_2 气体情况
风化成矿作用氧化改造带（主要的风化成矿带）	地下水渗流带（地下水向下流动）	氧化环境（E_h 为正值）	7～5	潜水面以上至地表	富含游离 CO_2、O_2 气体
风化成矿作用还原成矿改造带	潜水面下为地下水循环带或地下水流动带（地下水水平流动）	还原环境（E_h 为负值）	9～5	由潜水面向下 200～300m	游离 CO_2 气体时多时少，不含游离的 O_2 气体
非成矿带	地下水停滞带	还原环境（E_h 为负值）	>7	还原成矿改造带，向下至原生水区	不含游离 CO_2 气体，更不含游离 O_2 气体

氧化改造带的风化成矿作用一般是在氧化环境的酸性、偏酸性或中性条件下进行的。极易溶于地表水或地下水并被迁移的元素是卤族元素（Cl、Br、I）、S 及碱土金属元素（如 Ca、Mg、Na、K）及一部分或大部分硅质。岩石中不易溶解的 Ti、Al、Fe 及一部分 Si 元素等组成的化学组分残留下来，有时可以直接形成矿床（如红土铝土矿），但铁较难直接从岩石中风化成有工业价值的风化壳铁矿。

有人将生物岩石圈中元素迁移顺序分为以下 5 级：Ⅰ级，为极易迁移的元素，有 Cl（Br、I）、S，其迁移指数为 20、10；Ⅱ级，为容易迁移的元素，如 Ca、Na、Mg、K，其迁移指数为 n；Ⅲ级，是活动的元素，为 Si（硅酸盐中 Si）、P、Mn，迁移指数为 $n\times10^{-1}$；Ⅳ级，是迟钝的元素，如 Fe、Al、Ti，迁移指数为 $n\times10^{-2}$；Ⅴ级，是实际上不活动的石英晶体中的 Si，其迁移指数为 $n\times10^{-\infty}$（В. В. Додюнов，1943）。也有人在研究风化壳铁矿床时将岩石中一些常见的造岩（矿物）元素，用元素集聚程度的浓度系数来评定迁移顺序。排出的顺序如下：C（约 60）、Mg（12.9）、S（12.1）、Ca（9.3）、Si（3.6）、P（2.4）、Al（2.0）、O（1.6）、H（1.4）。按带入值（kg/m^3），这些元素的排列顺序完全不同：O（518.7）、C（175.9）、Si（35.9）、Ca（34.4）、Mg（19.1）、S（17）、Al（14.6）、H（2.2）、P（1.8）。至于 Fe，可以认为它在风化壳范围内的再分配是不多的（A·H·齐皮佐夫、C·A·齐皮佐娃，1976）[1]。

关于风化成矿作用中元素的迁移能力，普遍得到承认的分类是 Perelman（1967）制定的。他的分类是根据迁移的环境、方式、介质（空气或水）强度和元素习性而划分出来的。详见表 12-3。

3. 岩石中主要化学成分在风化成矿作用中的溶解迁移地球化学

岩石中或贫矿石中的主要化学成分，一般是 TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、FeO、SiO_2、CaO、MgO、Na_2O、K_2O、硫的化合物、卤族元素化合物、磷的化合物（微量）。如前所述，上面的成分中除了 TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、FeO、SiO_3 以外都属于易溶物质。FeO 在氧化改造带是不稳定的，常被氧化成 Fe_2O_3。所以，在氧化改造带的岩石及贫矿石中主要的化学成分，实际上只有 TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 和 SiO_2。这四种化合物的溶解迁移难度最大的是 TiO_2，其他依次为 Al_2O_3、Fe_2O_3 和 SiO_2。下面逐一讨论。

[1] 见冶金工业部情报标准研究所 1976 年编印的“国外前寒武纪铁硅建造风化淋滤富铁矿成因理论及找矿方法”。

表 12-3　元素迁移的地球化学分类

A. 空气中迁移的元素

　A_1　活泼的（形成化合物）：O、H、C、N 及 I

　A_2　不活泼的（不形成化合物）：Ne、He、Kr、Xe 及 Rn

B. 水中迁移的元素

　B_1　非常活泼的阴离子，K_x①在 $10n$ 和 $100n$ 之间：S、Cl、B、Br

　B_2　活动的，K_x 为 n

　　B_{2a}　阳离子：Ca、Na、Mg、Sr 及 Ra

　　B_{2b}　阴离子：F

　B_3　弱活动的 K_x 为 $0.1n$

　　B_{3a}　阳离子：K、Ba、Rb、Li、Be、Cs 及 Te

　　B_{3b}　大多数为阴离子：Si、P、Sn、As、Ge 及 Sb

　B_4　在氧化介质中显活动及弱活动性（$K_x = n^{-0.1n}$），在强还原介质中呈惰性（$K_x < 0.1n$）

　　B_{4a}　在酸性和强酸性氧化介质水中显强活动性，在中性和碱性介质中显弱活动性（主要为阳离子）：Zn、Ni、Cu、Pb、Cd、Hg 及 Ag

　　B_{4b}　在碱性和酸性介质中都强烈迁移，在碱性介质水中比在酸性介质水中更活跃（主要为阴离子）：V、U、Mo、Se 及 Re

　B_5　在还原的胶体介质中显活动和弱活动性（$K_x = 0.1n - n$）

　　　在氧化介质中呈惰性（$K_x = 0.01n$）：Fe、Mn 及 Co

　B_6　在大多数环境中都显弱活动性（$K_x = 0.01n \sim 0.1n$）

　　B_{6a}　弱迁移，结果形成化学化合物：Al、Ti、Zr、Cr、REE、Y、Ga、Cb、Th、Se、Ta、W、In、Bi 及 Te

　　B_{6b}　不形成或很少形成化学化合物：Os、Pd、Ru、Pt、Au、Rh 及 Ir

①K_x 是水迁移系数，$K_x = \frac{\rho_x \times 100}{a \cdot n_x}$，$\rho_x$ 是水中 x 元素的质量浓度（单位为 mg/L），n_x 是这个元素在岩石中的含量（%），a 为岩石中所含矿物残渣（%）。

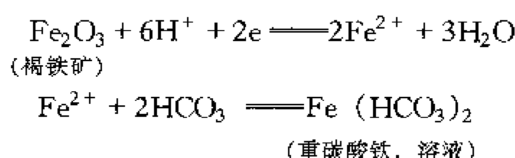
（1）TiO_2 在岩石中一般含量甚微，但是风化后其含量有时可能增高 70～80 倍（Ida Veleton，1972）。TiO_2 可以在各种不同的物理、化学环境中以不同的矿物形式出现，使它溶解迁移是困难的，这是许多人研究后得出的结论（Ida Veleton，1972；廖士范等，1991a；河南省地矿局二队，1991❶）。关于它如何溶解在地下水中、以什么形式溶解、在怎样的物理化学环境下结晶的问题，目前还不太清楚，报道也很少。

（2）Al 的溶解迁移问题，据研究，Al 要在 pH 小于 4 时才开始溶解，呈 Al^{3+} 离子或其络合离子形式迁移，或者在 pH 大于 10 时呈 AlO_2^- 离子或其络合离子形式迁移（G. I. P. Roach 等，1982；Dominique L. Butty 等，1984；廖士范等，1991a）。地下水、地表水中含铝离子甚微，常不到 0.06～0.001mg/L（Г·И·布申斯基，1984；廖士范等，1989a）。在一般酸碱度的介质条件下，Al 以 AlOOH + aq（凝胶）形式出现，在 pH 为 6～8 时形成三水铝石（Ida Veleton，1972；陈福等，1984；Dominique L. Butty 等，1984）。

❶ 河南省地质矿产局，1991，河南省铝土矿床研究报告。

由于 Al 与 Si 最易结合，所以溶解于水体中的硅质易与 AlOOH + aq 结合形成新生的高岭石（廖士范，1991a）。Al 与 Si 的结合要比 Si 与 K、Na、Ca、Mg 及 Fe 的结合更紧密，除有生成牢固的高岭石分子的能力外，氧化铝与氧化硅的相互作用决定了它们的生成相及电荷的溶解能力。这时，氧化铝与氧化硅就发生相互凝结的作用，同时降低了氧化铝化合物沉淀的 pH 值，这样在地下水介质中导致铝硅酸盐的新的合成（Ю·K·戈列茨基等，1956），所以一般情况下在地下水中形成游离的铝土矿物是困难的。

（3）Fe_2O_3 的溶解迁移问题。Fe_2O_3 是不易溶于水的三价铁化合物，只能在 pH 小于 2 的极酸的溶液中迁移。通常在地表水中三价铁只能以胶体形式随地下水迁移，但是三价铁凝胶是不稳定的。另外，在与大气不接触的地下水中 Fe^{3+} 常可还原为 Fe^{2+}，从而在地下水中迁移（Henry Lepp，1975；R. A. Berner，1970）。模拟实验证实，在 pH 相同而 E_h 不同的情况下，随着体系 E_h 的降低，铁的溶解迁移能力显著增大。所以经常可以见到红土中褐铁矿等被还原，并与体系中的 HCO_3^- 等络合离子结合成重碳酸铁溶液迁移。其反应如下：

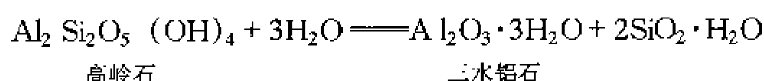


$$\underset{\text{(褐铁矿)}}{Fe_2O_3} + 6H^+ + 2e = 2Fe^{2+} + 3H_2O$$

$$Fe^{2+} + 2HCO_3 = \underset{\text{(重碳酸铁，溶液)}}{Fe\ (HCO_3)_2}$$

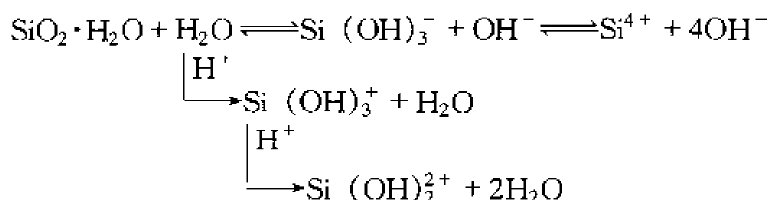
所以，较强的酸性条件，或体系 E_h 较低时，Fe 和 Si 都具有较强的溶解迁移能力。Si 的溶解迁移能力比 Fe 的强。Si、Fe 都比 Al 容易溶解迁移。由于这个原因，风化成矿作用最易形成红土铝土矿床（廖士范，1991a）。

（4）Si 的溶解迁移问题很重要。不管在风化成矿作用的氧化改造带还是在还原成矿改造带都有脱硅作用。由于 Si 不是变价元素，所以在氧化环境或还原环境，只要是在中性、偏酸性、酸性条件下，都有相同的作用，都能溶解迁移，这已由模拟实验证实（廖士范，1991a）。不光是铝硅酸盐矿物的风化脱硅可形成铝土矿物，而且贫铁矿（含铁硅质岩）、贫锰矿（含硅碳酸锰矿）都可脱硅变成富矿。超基性岩风化成风化壳镍矿（或红土镍矿）及花岗岩风化成稀土矿的过程中都存在脱硅的问题。自然界中硅是比较容易溶解迁移的。实验证实，在中性、偏酸性、酸性的地下水介质中，SiO_2 的溶解浓度较高，大大高于 Al_2O_3 的溶解浓度。此种环境下，虽然二者的溶解差异较大，而 SiO_2 溶解绝对量仍少，因而铝硅酸盐矿物中的硅质长期被淋失，铝质则富集并形成三水铝石。其化学反应为：



$$\underset{\text{高岭石}}{Al_2Si_2O_5\ (OH)_4} + 3H_2O = \underset{\text{三水铝石}}{Al_2O_3 \cdot 3H_2O} + 2SiO_2 \cdot H_2O$$

式中 $Si_2O \cdot H_2O$ 可以胶体形式缓慢迁移。但是在偏酸性体系中其大部可由 Si $(OH)_4$ 转化成 Si $(OH)_3^+$、Si $(OH)_2^{2+}$ 等离子形式而随地下水流失，因为上述反应虽然无氢离子参加，但反应中的 $SiO_2 \cdot H_2O$ 实际上存在如下平衡反应：



$$SiO_2 \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons Si\ (OH)_3^- + OH^- \rightleftharpoons Si^{4+} + 4OH^-$$

$$\xrightarrow{H^+} Si\ (OH)_3^+ + H_2O$$

$$\xrightarrow{H^+} Si\ (OH)_2^{2+} + 2H_2O$$

而在中酸性介质中，H^-离子浓度较高，有利于促使上一反应向右进行，使 $SiO_2 \cdot H_2O$〔或 Si（OH)$_4$〕转变为 Si（OH)$_3^+$、Si（OH)$_2^{2+}$ 等可溶离子（廖士范，1991a)。所以，较低 pH 的体系更有利于铝硅酸盐矿物风化脱硅作用的进行。硅的溶解迁移也可呈 H_4SiO_4 溶液形式迁移（廖士范，1991a)。

在中性、偏酸性的介质中，Si 和 Al 的溶解迁移能力有显著的差异，即 Si 有较大的溶解迁移能力，而 Al 极难溶解迁移，故此种 pH 值条件有利于二者的分异。铝土矿便是基于这种原理风化形成的。在除强酸性以外的条件下，铁和铝的溶解迁移能力都很小，无显著差异，因此不利于铁、铝的分离。

铝土矿可以从岩石中风化而来，而富铁矿、富锰矿却较难，它们只能从贫铁矿（例如含铁石英岩、硅质铁矿），贫锰矿（例如含锰品位较低的碳酸锰矿）或从铁、锰的硫化物矿体中风化而来。这是因为 Si 易溶解迁移，而 Al、Fe 都较难溶解迁移的缘故。所以，红土铝土矿石中 SiO_2 含量都很低（SiO_2 一般都只有 1%～7%），但含 $Fe_2O_3$10%～20%，含 $Al_2O_3$35%～42%。红土铝土矿中的 Fe_2O_3 可综合利用。由于 Al 比 Fe 难溶解迁移，故从岩石风化而成的铁矿石或锰矿石中 Al_2O_3 含量必然会比 Fe_2O_3 或 Mn_2O_3 的含量更高。这种矿石在冶炼中需要的热能极大，因而无法利用。所以红土铝土矿可以从岩石中风化而来，富铁矿、富锰矿只能从贫矿石中风化而来。

第四节　风化矿床地球化学

一、形成阶段

风化矿床是现代风化作用形成的矿床，其形成阶段有两个。地质历史时期形成的古风化矿床除经历了现代风化矿床的两个阶段外，还经历了另外两个形成阶段，即第三及第四阶段。风化矿床通常叫风化壳矿床（或红土矿床），古风化矿床通常叫古风化壳矿床。

第一阶段形成了“风化壳物质”（或红土矿物质），这种“风化壳物质”具有以某一矿种为主的矿石所应有的矿物组合及相应的结构、构造（如红土豆、红土鲕、红土结石、红土结核、红土碎屑、红土砾块等)。第二阶段是这种“风化壳物质”的迁移就位阶段。有的原地残积，有的就近（准原地）堆积或沉积，有的迁移至异地低洼处堆积，有的迁移至有积水的低洼处（如河、湖或海）沉积，形成风化壳矿床或红土矿床。

古风化壳矿床在经历了前两阶段后，被上覆地层覆盖，矿体（包括其中矿石、矿物）深埋地下，又经历了第三阶段——成岩后生阶段及第四阶段——地壳抬升与表生富集阶段才形成今日的古风化壳矿床。因此古风化壳矿床（古红土矿床）是由风化壳矿床转变而来的，矿体产出形式与风化壳矿床（红土矿床）完全相同，也有原地残积、准原地堆积或沉积、异地堆积、异地沉积之分，但是矿石、矿物特征没有出入。由于风化壳矿床与古风化壳矿床前两阶段的地球化学过程几乎相同，因此，下面着重讨论风化矿床形成过程中的地球化学行为。

二、红土铝土矿

风化成矿作用的氧化改造带形成的铝土矿物通常是三水铝石。一般来说，岩石遭受地球化学风化以后首先形成的是水云母，水云母再风化后才转变为高岭石，高岭石进一步风化后才形成三水铝石。基性、超基性火成岩或沉积的长石砂岩等风化后，也可不经过水云

母、高岭石阶段，而直接风化成三水铝石。沉积岩中水云母的成因复杂，既可以由风化而来，也可以是母岩形成前的古风化作用的残留物，或机械碎屑沉积物及其它形式在水体中的沉积物。形成三水铝石以前有时还形成种类极多的过渡性质的粘土矿物。粘土矿物种类随物理、化学环境的不同而有所不同，目前还远远没有研究清楚。热带、亚热带地区钾长石风化时被天水转化为铝硅酸盐胶体溶液，全部钾和 1/3 的 SiO_2（被溶解成 Si $(OH)_4$ 溶液）被淋失。正长石风化成高岭石时，钾以 K_2CO_3 形式流失。其化学反应式为：

$$\underset{\text{（正长石）}}{K_2O\cdot Al_2O_3\cdot 3SiO_2} + 2H_2O + CO_2 \longrightarrow \underset{\text{（高岭石）}}{Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O} + K_2CO_3 + SiO_2$$

我国福建、海南、广东、台湾的玄武岩风化成红土铝土矿时，是由玄武岩中的斜长石（例如钙长石）风化成高岭石的，没有水云母一类的中间矿物。化学反应式如下：

$$\underset{\text{（钙长石）}}{CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2} + H_2O + 2CO_2 \longrightarrow \underset{\text{（高岭石）}}{Al_2O_3\cdot 2SiO_2} + 2H_2O + \underset{\text{（重碳酸钙溶液）}}{Ca\ (HCO_3)_2}$$

由于上述两个化学反应式都只需要水和含游离 CO_2 气体的酸性水，所以作者认为，在风化成矿作用的氧化改造带及还原成矿改造带中，上述两个化学反应式都可以进行。

我国古生代古风化壳铝土矿矿床中有的是由水云母风化成高岭石，再由高岭石风化成铝土矿的，如四川、贵州原地残积矿床中常常上部高岭石多、水云母少，下部则水云母多、高岭石少（廖士范等，1991a）。化学反应如下：

$$\underset{\text{（水云母）}}{2KAl_5Si_7O_2\ (OH)_4} + 2H^+ + 2HCO_3^- + 13H_2O \longrightarrow$$

$$\underset{\text{（高岭石）}}{5Al_2Si_2O_5\ (OH)_4} + 4H_4SiO_4 + 2K^+ + 2HCO_3^-$$

上面的化学反应比前两个化学反应需要的介质条件更酸性一些。除风化成矿作用的氧化改造带可以满足这个条件以外，还原成矿改造带也可以满足这个条件，不过不如长石风化成高岭石容易。

另外，钙长石也可以在弱碱性（pH＝8～9）条件下风化成高岭石。化学反应式如下：

$$2CaAl_2Si_2O_8 + 6H_2O \longrightarrow 2Al_2Si_2O_5\ (OH)_4 + 2Ca^{2+} + 4OH_5^-$$

高岭石进一步风化后便可分解成三水铝石。其化学反应式如下：

$$\underset{\text{（高岭石）}}{Al_2Si_2O_5\ (OH)_4} + 5H_2O \longrightarrow \underset{\text{（三水铝石）}}{2Al\ (OH)_3} + \underset{\text{（可溶的氧化硅）}}{2H_4SiO_4}$$

这个化学反应较易进行，只要有水分便可，所以在风化成矿作用的氧化改造带和还原成矿改造带中都可进行。岩石风化成红土铝土矿的化学反应很多（主要取决于母岩性质），也远远比上述例子复杂。由于母岩风化后，一般化学成分中的 SiO_2 容易溶解流失，铁则较难（比铝稍易），因此，红土铝土矿含氧化铁矿物或氢氧化铁矿物较多。由于这些含水的氧化铁矿物都呈红色或红褐色多孔的土状硬壳，所以铝土矿石呈红色。数十年来，都叫它红土铝土矿，故仍命名为红土铝土矿。实际上叫风化壳铝土矿床也是合适的。

三、红土镍矿

红土镍矿主要由含有镍的超基性岩石风化而来，如橄榄岩、蛇纹岩、镍磁铁矿、镍化硅酸盐岩、硅镁镍矿等（E. Richard 等，1986）。最著名的是大洋洲的新喀里多尼亚镍矿，它是由橄榄岩风化而来的。超基性岩石风化成红土镍矿的化学反应式是很复杂的，很难用 1～2 个化学反应式表达出来。风化形成的红土镍矿的镍矿物通常以硅酸镍形式出现。热带（或亚热带）气候条件下，排泄条件良好时，Si 与 Mg 的溶解度比较高，而 Fe 与 Ni 的活动性则很小（F. Lelong 等，1976）。因此，风化成矿作用时常富集镍矿，其中三价铁矿物也很多，所以常呈红色松散的壳状体，常称其为红土镍矿。风化成矿作用过程中镍或多或少把含有镍的硅镁镍矿中的镁替换掉。硅镁镍矿便是蛇纹石（Ni，Mg）和水化滑石（Ni，Mg）的混合物，常和皂石或富镁蒙脱石（Ni，Mg）构成间层（J. J. Trescases, 1973）。镍可以被固定在构造层之间或者甚至在铁蒙脱石（绿脱石）的八面体层中。镍也可能以 $Ni(OH)_2$ 的隐晶质形式被吸附于深成硅酸盐的孔洞及解理面中（如斜方解石、绿泥石，特别是蛇纹石），或者被禁锢在次生产物（硅铁质凝胶、蛋白石及玉髓、针铁矿、钴土）中。由于 Fe^{2+}、Mg^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+} 的离子半径相近，因而生成条件有利于它们的共生。这些元素的离子电位不同，故在风化成矿作用的氧化改造带中，它们的共生在一定程度上会被破坏。在一定的温度和压力条件下，这些元素的溶解度受 pH 和 E_h 的控制。在足够疏干的氧化改造带中，Fe^{2+} 很容易氧化为 Fe^{3+}，但 Ni^{2+} 氧化成 Ni^{3+} 和 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} 就比较难，因为它们需要较高的 E_h（R. M. Garres 等，1965）。Mg 只有两价的。相应的氢氧化物沉淀顺序是 Fe^{3+}（pH 为 2～3）、Fe^{2+}（pH 为 7），Ni^{2+} 及 Co^{2+}（pH 为 8～9）、Mg（pH 为 10～11），所以在正常条件下（pH 为 4～9），镍和钴比铁的活动性稍微大一些，但比镁要小得多。从橄榄岩所含的三种主要矿物（即橄榄石、斜方辉石及蛇纹石）衍生出的次生矿物大致如表 12-4。

表 12-4　橄榄岩中主要矿物及次生矿物生成顺序（F. Lelong 等，1976）

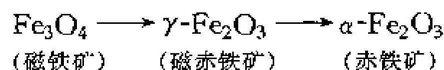
岩石中造岩矿物	粗腐泥土中矿物	细腐泥土中矿物
斜方辉石⟶	滑石＋石英＋针铁矿⟶	针铁矿
橄榄石⟶	蛋白石＋高镁铁凝胶（潮湿气候，排水快） 绿脱石（干旱气候，排水慢）	针铁矿
蛇纹石⟶	继承蛇纹石⟶	针铁矿

橄榄岩风化时，特别是在潮湿气候下，所淋滤出来的镁除了少量进入滑石和硅酸镍矿等新形成的矿物中以外，几乎全部溶解在溶液中并被迁移。硅也被溶解在溶液中淋失，但没有镁那样快，而且也没有全部被迁走。以低价状态存在于岩石中的铁，当化学风化作用刚一开始时就氧化成不溶的 Fe^{3+}，因而铁在剖面中相对聚集。在排水良好的地带和在非常潮湿的气候下，硅与铁的分离是比较明显的，但在低洼地带或者当气候变得更干旱时，硅与铁的分离就很不明显了（F. Lelong 等，1976）。镍可在粗腐泥土带中被硅酸盐保存下来，形成硅酸盐镍矿床；或在细腐泥土带中被铁或锰的氢氧化物保存下来，形成氧化矿床；或者既被硅酸盐也被氢氧化物保存下来，例如大洋洲的新喀里多利亚及美国西部。

四、风化壳铁矿或红土铁矿

风化后固结成壳状块体的风化壳铁矿床及在风化后形成的松散的红土中固结成壳状矿石碎块的红上铁矿床都可能存在。风化壳铁矿通常由贫铁矿石，如含铁石英岩、铁硅质岩及其他含铁较低的贫铁矿石风化而来。其主要的含铁矿物是氧化铁矿物，或含有一个分子氧化亚铁的氧化铁矿物，前者如赤铁矿，后者如磁铁矿。有的贫铁矿石是碳酸铁矿物如菱铁矿。硫化铁在风化成矿作用带氧化成含水氧化铁矿物（如褐铁矿），形成铁帽。菱铁矿氧化后也称铁帽。这些贫铁矿石中的有害成分及造渣杂质，主要是硅酸盐矿物、铝硅酸盐矿物、铁铝硅酸盐矿物（如绿泥石）、碳酸盐矿物，其化学组分主要是 SiO_2、Al_2O_3（少量）、CaO、MgO 等。这些化学组分除 Al_2O_2 残留以外，其它在风化成矿作用中都易溶解在地表水或地下水中淋失，特别是 CaO、MgO 更易淋失。现将铁矿物及铁矿石中与铁矿物伴生的铁铝硅酸盐矿物及碳酸盐矿物等造岩矿物的风化淋失化学反应讨论如下。

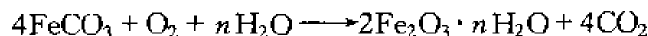
铁矿物主要是二价铁的氧化铁矿物如磁铁矿、碳酸铁（菱铁矿）和硫化铁矿物以及三价铁的氧化铁矿物如赤铁矿。据报道，磁铁矿在风化成矿作用中先氧化成假像赤铁矿，即赤铁矿。但从矿物学的结晶化学角度来看，磁铁矿中的二价铁在氧化改造带内氧化成三价铁的赤铁矿的过程中，多先应经过磁赤铁矿（即 Fe_2O_3 的等轴变体 γ-Fe_2O_3）阶段，然后才能转变为 Fe_2O_3 的菱形变体（α-Fe_2O_3），即赤铁矿。转变过程如下：



$$\underset{(磁铁矿)}{Fe_3O_4} \longrightarrow \underset{(磁赤铁矿)}{\gamma\text{-}Fe_2O_3} \longrightarrow \underset{(赤铁矿)}{\alpha\text{-}Fe_2O_3}$$

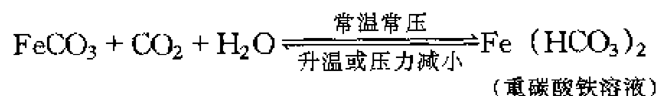
磁铁矿转变为磁赤铁矿时，单位晶胞的大小基本保持不变，略有减小，晶胞参数 a_0 由 0.837nm 变为 0.830nm，减少量不到 1%，即转变是在体积保持不变的情况下进行的。这种转变可以在较高的温度下进行，也可以在地表恒温条件下进行。

菱铁矿在风化成矿作用的氧化改造带通常氧化成褐铁矿，其化学反应如下：



$$4FeCO_3 + O_2 + nH_2O \longrightarrow 2Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 4CO_2$$

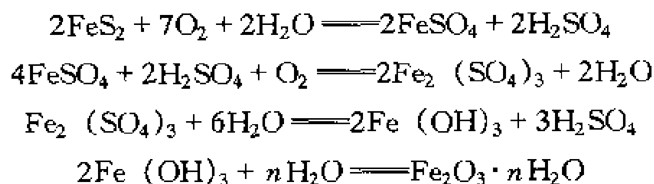
菱铁矿在风化成矿作用的还原成矿改造带中重结晶，而同时硅质溶解于地下水中流失，铁变富。此时菱铁矿结晶的化学反应为：



$$FeCO_3 + CO_2 + H_2O \underset{升温或压力减小}{\overset{常温常压}{\rightleftharpoons}} \underset{(重碳酸铁溶液)}{Fe(HCO_3)_2}$$

因 Fe（HCO_3）溶液中 CO_2 不稳定，介质条件稍有变化便易逸出，铁便缓慢地结晶成粗颗粒的菱铁矿晶体（廖士范等，1984）。

硫化铁（黄铁矿）风化时化学反应式如下（据廖士范等，1983）：



$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

$$2Fe(OH)_3 + nH_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O$$

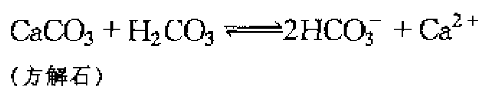
铁矿石中伴生的造岩矿物、铁铝硅酸盐矿物主要是绿泥石，碳酸盐矿物主要是方解石、白云石。

绿泥石的种类很多，化学分子式也较复杂，是铁、氧化亚铁和铝的层状含水硅酸盐。它的成分主要是 SiO_2（26.68%）、Al_2O_3（25.20%）、FeO（8.7%）、MgO（26.96%）、CaO（0.28%）和 H_2O（11.70%）。常见的绿泥石的分子式是 $(Mg, Fe, Al)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2(Mg, Al)_3(OH)_6$。

在风化成矿作用中，常见地表水或氧化改造带中地下水将 FeO 氧化成褐铁矿，将 SiO_2、Al_2O_3 改造成铝硅酸盐矿物的现象，其余成分则被溶解淋失。这些过程的化学反应式是极复杂的。

贫铁矿石、贫矿石及一般岩石中碳酸盐矿物在风化成矿作用时的溶解迁移情况很重要，现讨论如下。

方解石在风化成矿作用时易被地表水、地下水溶解淋失（溶解的强度取决于 CO_2 的多少）：



$$\underset{\text{(方解石)}}{CaCO_3} + H_2CO_3 \rightleftharpoons 2HCO_3^- + Ca^{2+}$$

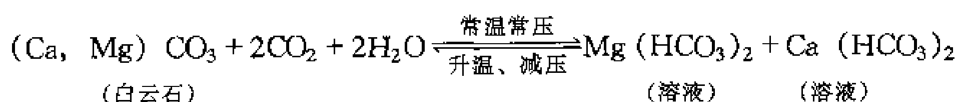
二氧化碳来自大气（即 $CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$）及地表有机物的氧化作用。除方解石以外，文石、菱镁矿以及白云石在水体中都有同样的溶解方式，只不过菱镁矿、白云石的溶解较慢而已（Arthur H. Brown Low，1979）。

上式也可写成如下化学反应式：

$$CaCO_3 + 2CO_2 + 2H_2O \xrightleftharpoons[\text{升温、减压}]{\text{常温常压}} \underset{\text{(重碳酸钙溶液)}}{Ca(HCO_3)_2}$$

在常温、常压下，地表水或氧化改造带中地下水呈稀释的 $Ca(HCO_3)_2$ 溶液形式迁移。由于其中 CO_2 不稳定，易释出，所以，当温度升高或压力减低时，其中 Ca 又可形成 $CaCO_3$ 结晶出来，CO_2 释出成游离的气体，故上式是可逆的。

对白云石则有如下化学反应式：



$$\underset{\text{(白云石)}}{(Ca, Mg)CO_3} + 2CO_2 + 2H_2O \xrightleftharpoons[\text{升温、减压}]{\text{常温常压}} \underset{\text{(溶液)}}{Mg(HCO_3)_2} + \underset{\text{(溶液)}}{Ca(HCO_3)_2}$$

这个化学反应式也是可逆的，与方解石的化学反应式是可逆的道理是相同的。

五、红土锰矿、风化壳锰矿

红土锰矿的含矿系数常以每立方米红土内的锰矿石重量来计算，其单位为 t/m^3；风化壳锰矿是一种硬壳状似层状块状富锰矿层，我国一些人常称其为“锰帽”或“残积锰矿”。锰和铁一样是一种过渡元素，它们的性质相似，都有多种离子价态，锰常以二价锰（Mn^{2+}，原生的）形式存在，风化后为三价锰（Mn^{3+}），进一步风化后便成四价锰（Mn^{4+}）。所以，它在风化成矿作用带中，垂直分带现象明显，即由下部的原生二价锰矿石，向上逐步过渡为三价锰，最后到顶部为四价锰。在风化成矿作用过程中，Mn 通常与 P、Co、Ni 和 Cu 一起被划分为迁移率中等的元素，而 Fe、Al 和 Ti 属迁移率小的元素。一般来说，锰在碱金属和碱土金属之后，在铁和铝之前或同时被淋滤。高品位的风化壳富锰矿石中，锰是单独聚积的，较少与铁和硅结合在一起。要形成这种矿石，通常涉及三个条件：①一种足够有利于水解的气候，可以促使锰从原生矿物，特别是能从硅酸盐中释放

出来；②能够使铁固定，并允许 Mn 通过垂直或侧向迁移而富集的深部土壤（不论是氧化的还是酸性的）；③一个具有高 Mn/Fe 比的矿胚（贫母矿），其中 Mn 的含量要高到足以形成抵抗淋滤的氧化矿石，并能防止锰与铁由于共同沉淀而全部被固结。在风化成矿作用过程中，Mn 的习性既为那些更高价的元素，特别是 Fe 的影响所制约，也受它自己的化学性质的制约。

锰矿物和其所在的原生贫矿石种类较多，锰矿物主要是碳酸锰（如菱锰矿（$MnCO_3$）、锰方解石（Mn，Ca）CO_3 等）和硅酸盐（如锰铝石榴子石、普通石榴子石、蔷薇辉石、锰榴石英岩、含锰铁英岩）。这些含锰岩石、锰矿物在风化成矿作用中，风化富集较强烈，垂直分带现象清楚。巴西米纳-斯吉纳斯州的风化壳富锰矿是由于下伏的铁英岩、大理岩中的锰在风化成矿作用过程中风化成高价锰矿物而形成的。风化过程中先形成黑锰矿，再风化成三价锰的水锰矿（MnOOH），最后在顶部风化为四价锰的软锰矿和隐钾锰矿（KMn_8O_{18}）。加蓬 Moanda 的风化壳富锰矿，由富含碳酸盐的黑色页岩（前寒武系）风化而成。这种黑色页岩中原生贫锰矿含锰达 13%，以复杂的锰-钙-镁碳酸盐形式存在，锰矿物主要是菱锰矿。在风化成矿作用过程中，它先风化成水锰矿（MnOOH），再风化成软锰矿。我国云南白显风化壳锰矿，原生带为含锰较低的碳酸锰（菱锰矿 $MnCO_3$）、含锰方解石、锰方解石、含锰白云石，以及少量黑锰矿、蔷薇辉石等二价锰矿物，向上逐步过渡为三价锰矿物，如水锰矿、黝锰矿、恩苏塔矿等逐步加多，最后到剖面的顶部则主要为四价锰矿物，如软锰矿、硬锰矿等。我国其他省（区）如广西、贵州、湖南等地锰矿都有类似情况。

六、风化壳金矿、红土金矿

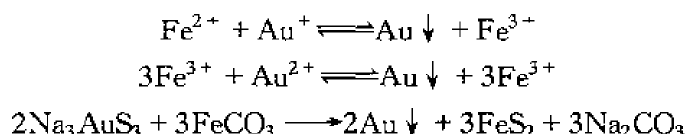
含少量或微量金的岩石，在风化成矿作用中，易溶水于（地表水或地下水）的元素流失，金因其地球化学行为特殊，易溶解成各种络合物，又容易因介质水中的 E_h、pH 的改变而沉淀或吸附于不易溶解流失的元素或其组成矿物的残留物中，形成风化壳金矿或红土金矿。这一过程中，金的地球化学行为极为复杂。据报道，金在一定的物理化学条件下极易溶解迁移，有如下一些溶解迁移方式[❶]：①在风化成矿作用带的岩石中有硫化物、MnO_2 时易溶解成金氯络合物（$AuCl_4^-$），但要在 pH 小于 4 才稳定，否则易被金属矿物、有机化合物所还原，形成风化壳金矿或红土金矿；②金在低温时可溶于 NaHS 溶液中，形成〔$Au(HS)_2^-$〕络合物，还可溶于含有氧化剂的硫代硫酸盐溶液中，形成〔$Au(S_2O_3)$〕$^{3-}$络合物，使金在中性和碱性的 pH 值范围内变为可溶的，从而形成 AuS^-，$Au(HS)_2^-$、$Au(S_2O_3)_2^{3-}$ 和 $Au(SO_3)_2^{3-}$ 等络合离子，但长期与硫化物接触时，终将还原为自然金，形成风化壳金矿或红土金矿；③在含金母岩的氧化改造带，金也可呈 AuS^- 形式存在，但所需的 H_2S 是活动在氧化改造带里的细菌使硫酸盐还原为 H_2S 而提供的；④金也呈氰化物、砷酸盐、锑酸盐等络合离子形式迁移，如（$AuCN)_2^-$，$Au(CN)_4$ 和 $Au(CNS)_4^-$ 以及复式络合物如〔$Au(CN)_2Cl_2$〕$_2^-$，这些络合物只在弱酸性、中性和碱性溶液中才稳定，否则金将沉淀或吸附于粘土矿物中；⑤金可在溶液中呈有机络合物形式存在，如一价金的烷基化合物，异氰化物、硫醇盐等，三价金的烷基化合物、联肿螯合物和

❶ 李越，1990，表生带中金的地球化学和表生金矿床，贵州地质科技情报，1990 年，第 1 期，21～33 页。

膦（磷化氢）化物等，前面提到的氰化物和氰酸盐也是金的有机络合物；⑥金还可以呈悬浮体形式或吸附在各种有机和无机的胶体上进行迁移，例如，金可以成为含水铁、锰氧化物和硅酸等无机胶体的吸附组分。

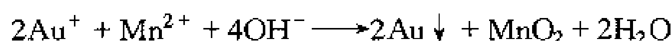
至于金的成矿作用，有如下方式和化学反应。

（1）*还原作用是金在风化成矿作用中的重要成矿作用* 氧化作用使 Au^0 变成 Au^+ 或 Au^{3+} 等络合物迁移，还原作用则使 Au^+ 或 Au^{3+} 变成 Au^0 而沉淀。因此，氧化电位高的地方金呈离子形式迁移，氧化电位低的地方金离子被还原为自然金而沉淀。自然界使金沉淀的还原剂有 H_2S、硫化物、自然金属和大部分金属离子，其中二价铁和二价锰所产生的作用是重要的。当含金溶液在弱氧化带遇到二价铁离子时，便沉淀出自然金。



$$Fe^{2+} + Au^{+} \rightleftharpoons Au\downarrow + Fe^{3+}$$
$$3Fe^{3+} + Au^{2+} \rightleftharpoons Au\downarrow + 3Fe^{3+}$$
$$2Na_3AuS_3 + 3FeCO_3 \longrightarrow 2Au\downarrow + 3FeS_2 + 3Na_2CO_3$$

含有黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂、菱铁矿等矿物的岩石中，这种金的沉淀机制是主要的。在弱酸性、中性或碱性溶液中，金被二价锰离子还原而沉淀，其化学反应式为：



$$2Au^{+} + Mn^{2+} + 4OH^{-} \longrightarrow 2Au\downarrow + MnO_2 + 2H_2O$$

氧化还原电位的改变是使金从许多风化成矿作用带中溶液里沉淀出来的重要原因。例如，西澳大利亚干旱气候和低缓地势中产生的酸性的含盐地下水，在富铁的红土层中产生了 $AuCl_4^-$，当二价铁被氧化成不定形三价氧化物和氢氧化物时，金被还原而析出：



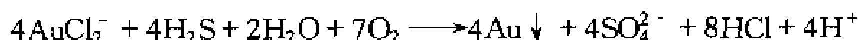
$$AuCl_4^- + 3Fe^{2+} + 6H_2O \longrightarrow Au\downarrow + 4Cl^- + 3FeO(OH) + 9H^+$$

当含金络合物长期与硫化物（如闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、磁黄铁矿）接触时，金被还原为自然金：



$$8AuCl_2^- + ZnS + 4H_2O \longrightarrow 8Au\downarrow + ZnSO_4 + 8HCl + 8Cl^-$$

H_2S 同样使含金络合物还原出自然金：



$$4AuCl_2^- + 4H_2S + 2H_2O + 7O_2 \longrightarrow 4Au\downarrow + 4SO_4^{2-} + 8HCl + 4H^+$$

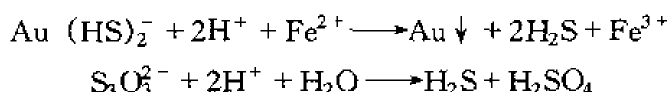
产出硫化氢的原因有：各种硫化物在低 E_h 值条件下氧化；硫酸盐被细菌还原；硫酸对闪锌矿等金属硫化物的作用。硫化氢进行还原作用时，必须缺失碳酸盐溶剂，否则硫化氢会消失，产生的碱金属硫化物（如 Na_2S）反而使金溶解。

（2）*pH 值的改变也可使金沉淀出来* 例如，酸性溶液中稳定的金氯络合物（$AuCl_2^-$）在 pH 值增高时会发生分解并沉淀出自然金。



$$2HAuCl_2 + 2OH^{+} \longrightarrow 2Au\downarrow + 2HClO + 2HCl$$

碱性溶液中稳定的硫络合物如 $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$、$Au(HS)_2$ 在 pH 值降低变为酸性时也发生分解，使金沉淀出来。



$$Au(HS)_2^- + 2H^+ + Fe^{2+} \longrightarrow Au\downarrow + 2H_2S + Fe^{3+}$$
$$S_3O_3^{2-} + 2H^+ + H_2O \longrightarrow H_2S + H_2SO_4$$

（3）金的络合物或胶体被吸附和共同沉淀　金的可溶性络合物或胶体被吸附是金沉淀最重要的方式。由于金的络合物如 AuS^-、Au $(HS)_2^-$、$AuCl_2^-$ 和金的胶体是负电性的，故可被带正电的含水氧化铁（$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$）的凝胶（老化后成为褐铁矿）所吸附，或者被含水氧化铁的凝胶吸附而共同沉淀。含水氧化铁胶体在 pH 值接近 7.5（等电离点）或小于 7.5 时带正电，超过 7.5 时带负电，所以，它在酸性、中性溶液（pH＜7.5）中能广泛地吸附带负电的金胶体和络合物，在碱性条件下（pH＞7.5）排斥并扩散金的胶体和络合物。氢氧化铝、含水氧化铝与含水氧化铁胶体的情况大致与含水氧化铁胶体的相似，其 pH 等电离点大约为 8.4。在 pH 大于 8 时带负电，pH 小于等于 8.4 时带正电，能吸附金胶体和金的络合物。铝硅酸盐的作用也于上述相似，只是等电离点转移到更酸性的 pH 值。具体 pH 值大小决定于氧化铝所占的百分比，当 Al_2O_3 占 57％时，等电离点 pH 为 7，若 Al_2O_3 占 34％时，则 pH 为 5。可以看出，这是氧化硅被置换到 Al_2O_3-SiO_2 系列所引起的。

七、风化壳稀土矿

风化壳稀土矿形成时的地球化学行为极复杂[1]，许多问题还不清楚。由于风化前母岩种类不同及其组成矿物的不同，风化成稀土矿时便有不同的地球化学行为。现以花岗岩及基性岩两种母岩为例来说明其风化成矿地球化学行为。花岗岩风化时稀土矿物及含稀土的造岩矿物中的稀土元素转变为带正电荷的离子或络合离子而释放至溶液中，并在风化壳的 pH 值为 6～7 的部位富集成风化壳稀土矿。花岗岩风化过程中岩石中大部分微量元素不同程度地流失，其中 Sr、Ba 流失量最大，趋于富集的元素有 Li、Cr、Sc、V、Th 等。含有重稀土的母岩的风化壳以富含 Li、Rb、Cs、Nb、Ta 而贫 Sr、Ba 为特征。含轻稀土的母岩的风化物则以富含 Sr、Ba、Zr、Th 为特征。矿石中钪（Sc_2O_3）的含量也与母岩性质有关：酸性岩风化壳中为 5×10^{-6}～15×10^{-6}；中酸性岩风化壳中为 15×10^{-6}～30×10^{-6}；中性岩风化壳中为 30×10^{-6}～45×10^{-6}；基性岩风化壳中大于 45×10^{-6}。一般钪和锌多在风化壳上部富集，在表土层中尤为显著。基性岩风化壳型多为钪矿。基性岩是岩石中含钪最高者，Sc_2O_3 含量达 46×10^{-6}。钪与铁呈类质同象形式赋存于铁镁矿物及其造岩矿物的晶格中。风化过程中，钪转变为 Sc^{3+} 离子或活泼性差的 Sc $(OH)_3$ 或 Sc_2O_3 胶体。

第五节　小　　结

一、风化壳矿床、古风化壳矿床迁移就位机制与特点

风化壳矿床、古风化壳矿床都是现代的或第四纪更新世以前的“风化壳物质”经迁移就位而形成的，有原地残积、准原地堆积或沉积、异地堆积、异地水体中（湖、海）沉积数种形式。残积、堆积是在大气条件下就位的，因此形成的矿体无层理或很少层理，矿石中有保存完好的渗流管、渗流凝胶（这是廖士范等（1989、1991）命名的，过去国内外都叫它“凝胶状”或“变凝胶状”）。残积的矿体与下伏基岩之间有过渡层，而且分布的位置较高，常在山岭脊部或高地上。在水体中沉积的矿体有层理、层纹，偶尔有交错层，矿石

[1] 本节参考了江西省地矿局、广东省地矿局、广西地矿局、湖南省地矿局、广东省地矿局 756 地质队李久成等 1990 年的资料。

中仅有破损的渗流管、渗流凝胶。不论何种形式迁移就位的矿体，都是由“风化壳物质”组成的，其风化壳物质特征仍然存在。所以从矿床成因意义来说，这种矿床以命名为风化壳、古风化壳矿床为宜。当前国外流行的所谓“喀斯特铝土矿床”，实际上是古风化壳铝土矿床。

二、古风化壳矿床的特点

古风化壳矿床，目前所知的只有铝土矿、富铁矿、粘土矿、黄金矿。它们有如下特点。

(1) 古风化壳矿床都赋存在第四纪更新世以前地层间断的侵蚀面上，由风化成矿作用形成的古风化壳物质演变而成。例如，我国华北晚石炭世古风化壳铝土矿是中奥陶世白云质石灰岩经长期风化，特别是在晚石炭世时的风化成矿作用形成的，贵州早石炭世古风化壳铝土矿是中晚寒武世、奥陶世白云岩，或志留世粘土页岩在早石炭世时风化而成的，贵州二叠纪古风化壳粘土矿是早二叠世石灰岩在晚二叠世时风化而成的。澳大利亚哈默斯利古风化壳富铁矿也是18亿年前形成的铁硅建造在第三纪以前风化而成的。独联体（原苏联）库尔斯克磁力异常区古风化壳富铁矿也是18亿年以前形成的含铁硅建造在晚石炭世时风化而成的。

(2) 由于有厚度不一的上覆层覆盖，古风化壳矿床的矿石矿物经历了压实作用及成岩后生作用。隐伏在潜水面以下200m的深部矿石原来（风化成矿时）含硅低，呈疏松状、多孔状，由于复硅化作用（廖士范等，1991），地下水中的硅质及其他杂质常充填这些孔隙，使其变为含硅高或其他杂质高的致密矿石。以后随地壳上升进入地壳浅部或地表，硅及其他杂质又被天水淋失，矿石被改造为多孔隙的土状、半土状富矿石。这种现象以古风化壳铝土矿床最为明显。在古风化壳矿床中，矿石矿物在成岩后生作用下的变化最复杂的是古风化壳富铁矿。初期风化的是含有几个结晶水的针铁矿，隐伏地下后在成岩后生作用下脱水转化为不含水的赤铁矿，遇地热或热水还可转变为磁铁矿，如与其他元素（如Si、Al）结合还可形成低价铁的硅铝酸铁矿物。以后随地壳抬升，在地下水作用下又可转化为三价铁矿物或含水的三价铁矿物。

三、风化壳、古风化壳矿床的矿石特点

这种矿石中的元素有两类：一类为有益元素（组合），属于难溶的或较难溶解于水体中迁移的元素，如Ti、Al、Fe、Ni、Co、Zn、REE（HREE）等；另一类是较易溶解于水体中又易沉淀的元素，如Mn、Au，Au还易被粘土矿物吸附。难溶的、易溶的两者都易风化成豆状、鲕状、结核状矿石，前者如风化壳、古风化壳铝土矿、铁矿、粘土矿（铝硅酸盐矿物），后者如风化壳锰矿。难溶的元素因不易溶解于地下水或地表水中迁移而残存，而杂质（如硅质）易溶解于地下水或地表水中流失，故多形成孔隙状、疏散状、土状矿石，并常保留原生矿物假象或保留原生贫矿石或岩石的结构、构造。易溶的元素在天水溶解迁移后常易因物理、化学条件的变化再凝聚成胶体状、葡萄状、肾状，如风化锰矿石常可见到这些结构构造。

四、矿物特点

由于风化成矿作用是在天水作用下出现的，因此矿物中常含有一个或几个分子的结晶水。如果是变价元素，则上部（潜水面以上）是高价含水矿物，深部（潜水面以下）是原生的二价矿物，铁、锰风化壳矿床便有这种现象。特别是风化壳锰矿，顶部常有四价锰矿

物及三价锰矿物，向下四价锰矿物则不多见，三价锰矿物也逐渐减少，至潜水面以下的原生矿则只有二价 锰的原生矿物了。在风化镍矿、风化稀土矿，以及其他一般风化矿床中，最上部常有高岭石及风化较彻底的三水铝石，向下高岭石逐步加多，三水铝石减少。

第十三章 生物与有机成矿作用

第一节 概 述

大约4000Ma前在海洋中合成了生命，它成为地球表层中能量流通转化的新环节。最初只有异养细菌，因有机质有限，异养菌食物匮乏，便产生了具有叶绿素的光自养物——蓝藻。蓝藻的光合作用，使太阳能大量存储于地球表层。光合作用分解 CO_2 时所放出的游离氧，将原始还原型大气改造成氧化型的，并以碳酸盐形式被固定在岩石圈中；游离氧的积累，使地层中出现红层，水圈也由酸性转变为中—弱碱性。4000Ma前生物从海洋登上陆地，进入了一个接受太阳能更充分的广阔天地，并且在海洋与陆地上均形成了生产者（植物）、消费者（动物）和分解者（细菌）这一复杂而完善的生态系统，该系统对其环境（岩石、水和大气圈）进行了深刻的改造。生物一方面改造着地球，一方面使代表太阳能储存者的煤、石油和碳质页岩及分散有机质大量堆积，并参与地球表层物质的循环，使地球表层的物理、化学过程，特别是元素迁移和沉淀过程发生了重大的改变。

生物与其死后的衍生物——有机质对元素的迁移富集有着不同的机理，因此，对二者的成矿作用，不能混为一谈，而应该分别定义，并限定研究范围。在1989年第28届地质大会上，对生物和有机质成矿的讨论也是分开的，设有两个专题：①金属迁移和沉积的有机地球化学（Organic geochemistry of metal transport and deposition）；②应用矿物学——从微观到宏观的Fe、Mn生物成矿（Applied Mineralogy：Fe and Mn Biomineralization from micro to macro）。

生物成矿，是指生物在生命活动过程中为合成细胞物质或获得能量，从环境中吸取化学元素，使其浓缩富集于生物机体、骨骼和排泄物中的过程；或为因生物的光合、呼吸、发酵、降解和还原等作用，改变介质性质使元素沉淀富集的过程。富集体经机械簸选和脱水压实，形成矿源岩或矿体，如鸟粪层、硅藻土、珍珠、某些燧石条带铁矿、铁锰结核和磷矿等。

有机质成矿，是指生物死亡后在水体、土壤、沉积物和沉积岩中的衍生物（分散有机质）在腐解和热降解的演化中，释放出各种有机官能团或化合物，经过吸附、络合和还原等作用，使某些元素迁移富集并形成矿源岩或矿体的过程。

生物与有机质成矿在某些环节上是重叠的，如部分细菌的生命活动需要消耗有机质，并将其降解为低分子的有机化合物（如有机酸、烃类和 CO_2 等）。这些降解物使某些金属元素迁移富集，形成矿源岩或矿体。在这种情况下，应该说既有生物又有有机质参与成矿；在这种成矿作用中生物是主动的，有机质是被动的，因此在本文中把它暂放在生物成矿中讨论。

第二节 生物成矿作用

生物是改造地球表层（对流层到岩石圈上部 4～6km）最强大的地质营力之一，对 S、Si、Ca、P、Fe、Mn 和 Cu、Au、V 等的成矿富集起着重要作用。生物成矿作用是极其复杂的，但大致可分为直接与间接的两种：前者包括生物使成矿元素在其机体及排泄物中的富集，或影响元素的价态转化，使其易于活化迁移和沉淀富集；后者包括生物对环境物理化学条件的改造，使元素有利于聚集。

一、生物在新陈代谢过程中对特定元素的吸收与富集

生物在其生活过程中为合成细胞物质，从周围环境中不断摄取各种养分和能量，同时排泄出废物。这种生命活动过程使某些金属或非金属元素在生物体内，尤其是在某些器官或排泄 物中得到富集。如被囊门的 *Phallusia mamillata* 血液的生色团中 V_2O_5 可高达 18.5%，占该生物含钒量的 80%。当这类生物和其他富钒有机体在海底死亡分解时，钒就在淤泥中聚集，部分与浮游植物的衍生物卟啉化合物反应，形成钒卟啉。钒是生物元素，海洋生物更是它的富集器。据诺达克的资料，海生动物（干重）含钒量是海水的 28 万倍，褐藻（鲜重）中的是海水的 160～5000 倍（Манскаи и Дроздова，1964）。因此在富腐泥型有机质的黑色页岩中钒较富集，局部可形成矿体。如在我国南方下寒武统黑色岩系中钒的平均值为 364×10^{-6}～7000×10^{-6}，富集系数为 2.8～53.85。在湘西慈利、大庸的钼镍多金属硫化物层中，V_2O_5 达 0.5%～2.0%。在黑色岩系所夹的由腐泥型干酪根形成的石煤层中，V_2O_5 达工业品位的有 8 处，它们分布在浙、皖、赣、豫、鄂、湘、黔、陕诸省；达边界 品位的有三处，分布在闽、粤、桂。在黑色岩系中钒层状工业矿体的形成虽然还需要其它地质和地球化学作用，但初期的生物富集可能是必不可少的基础。

许多海洋动物的肠胃液比海水的酸得多，因而铁和磷酸盐在这种酸性肠胃中相遇时，便以磷酸铁的形式沉淀，形成粪粒铁；但由生物排泄物富集的典型矿床，可能应首推鸟粪层。它主要由鸟类（如红脚鲣鸟）的排泄物和其残骸的含氮含磷有机化合物形成，如鸟粪中的开环鸟便素（2-氨基-6 羟基尿环类），在鸟粪层的成矿过程中形成了硝酸盐、磷酸盐和草酸盐。鸟粪层或鸟粪磷块岩大量产于太平洋岛屿上。产在我国南海诸岛潮上带的呈疏松多孔状或呈深棕色粉末状，矿层不稳定，厚度一般为 20～30cm，厚者可达 1.3m，P_2O_5 可达 30%。洞穴鸟粪磷块岩见于我国南方某些山区灰岩洞穴中，磷的成矿直接与鸟粪堆积有关。海南岛东方磷矿剖面由下到上分为风化灰岩（基底）、泥质砂层、含磷粉砂层、碎屑层、表土层和磷酸钙层等五层。品位变化大，P_2O_5 由 5% 到 33.15%，各洞平均为 10%左右 。厚度一般为 2～5cm，最厚者可达 16m（叶连俊等，1989）。

前寒武纪燧石条带含铁建造是世界上最重要的铁矿资源，有若干超大型铁矿床。关于其成因一直没有定论。在 1980 年 9 月柏林生物圈演化和前寒武纪矿床成因讨论会上，生物成矿受到了重视。其实早在 1954 年，S. A. Tyler 和 E. S. Barghoon 就在该含铁建造中鉴定出一套复杂的微生物群落，1965 年鉴定出类似现代多细胞铁细菌的 *Okenothrix Polyspora Cohn*；其他人还在该层位找到类似现代球形鞘铁细菌的 *Siderocapsa*、球铁细菌 *Siderococcus*、带鞘浮游球衣细菌 *Sphaerotilus natans* 和放射状的铁细菌 *Metallogenium Personatum*。Cloud（1972）在苏必利尔湖区几乎未变质的冈弗林特含铁建造（1900 ±

20Ma）的硅质夹层中，发现保存完好的属低等藻类（蓝绿藻）的微化石。在美国、加拿大、南非及澳大利亚西部变质轻微的前寒武纪燧石条带含铁建造中发现过大小约 5～40μm 球状藻类化石。Laberge（1973）对这些微化石进行过较详细的分类，分为 A 型到 G 型的 7 类。如其中 B 型就是 *Eosphaera tyleri*，其壁被细小的赤铁矿交代；C 型有 8 个室，保存在含黑硬绿泥石的燧石中。

以大量微化石为依据，对燧石条带状铁矿所提出的生物成矿模式可概括为两类。一类是生物直接成矿模式。各种带鞘铁细菌从水体中摄取溶解的铁质后，经体内催化形成难溶的 Fe_2O_3 或 Fe $(OH)_3$，然后把它们分泌到外体壁上，形成以铁为主的衣鞘。衣鞘可以比原来的纤维体厚十倍到几十倍。衣鞘脱落后沉淀在水底，形成铁矿微层。Robbins、Laberge 和 Scbmidt（1987）所提出的模式应属于此类。该模式不仅强调喜氧除铁细菌，甚至还提出硅藻和硅细菌的作用，并认为前寒武纪粒状含铁建造是在不利条件下由铁细菌形成的集合体。另一类是间接成矿模式。该类模式认为：①由于光自养生物的大量繁殖，在前寒武纪海洋的最上层是氧化层，深部为还原水体，溶解并储存着巨大量的 Fe^{2+}；②由于无硅质骨架的真核类生物，如硅藻、放射虫和海绵骨针等，从水体中除去硅，故硅在海洋中的聚集接近饱和浓度。夏季光自养藻类生长繁盛，光合作用很强，使陆架区水体氧含量增加。当上升流把富 Fe^{2+} 的深层水带到大陆架时，Fe^{2-} 被氧化为 Fe^{3+} 而沉淀富集。在阴暗寒冷的冬季，异养生物数量超过光自养生物，光合作用变弱，水体上层氧含量减少，同时微生物对 Fe^{3+} 的还原与溶解，使其不能沉淀，而水体中近饱和的硅则沉淀，形成硅质层。

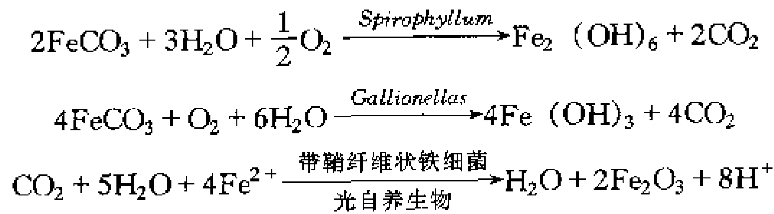
在我国太古宙鞍山群（2200～3400Ma）含铁建造中，王联魁、张宝贵（1984）报道了朱为庆所鉴定出的含铁铁柄干菌、小纤毛菌、小管纤毛菌、古亚铁氧化铁球菌、鞍山弧菌、微孢梭菌、鞍山梭菌、硫杆菌、柄细菌等的铁细菌和硫细菌；曹瑞骥等（1978）❶ 发现了 25 个属 38 个科的微体植物化石，其特点是以球状体单细胞定形群体和其他形态的单细胞占绝对优势，丝状体很少，球状体多属蓝藻门，为疑源类类型，大小一般在 40μm 以下。在磁铁矿矿体中普遍存在石墨，游离碳含量为 0.06%～1.07%❷；在弓长岭、老岭、独木及樱桃园一带的硅铁建造围岩中有含石墨云母片岩、碳质片岩等。石墨的 $\delta^{13}C$ 值在石榴云母片岩中为 -26.6‰±0.6‰（PDB），属有机碳；在富磁铁矿矿石中为 -4.7‰±1.9‰（PDB），属无机碳，即碳酸盐碳。

鞍山群的同位素年龄为 3100Ma，属太古宙。当时的大气圈富 CO_2，当它溶于水后形成碳酸和重碳酸，使铁在水圈中主要以溶解碳酸盐和重碳酸盐形式存在。鞍山群含铁建造中产有大量铁细菌和蓝藻门的微体植物化石，后者是光自养生物。上述两条为生物成矿提供了依据。现在已经知道，许多铁细菌如 *Gallionella ferruginea*、*Leptothrix ochracea*、*Sphaerotilus natans*、*Metallogenium*、*Kusnezovia*、*Caulococcus*、*Siderococcus* 和 *Ochrobium*，以及某些藻类，如 *Cyanophyceae*、*Chrysophyceae*、*Vlvocales*、*Chlorococcales*、*Euglineae*、*Coningales* 和 *Ulothricales* 均是靠消耗 CO_2、放出 O_2 而生活的。它们的生命活动使二价的碳酸铁氧化为三价铁，并沉淀在细胞周围或吸附在细胞表面，以获得它们的食料

❶ 曹瑞骥等，1978，辽东前寒武纪含铁建造及其上覆地层生物地层学研究。

❷ 李绍炳，1978，鞍山式铁矿富磁铁矿矿床的成因。

——CO_2。因此，当依靠 CO_2 生活的铁细菌和藻类在太古宙陆棚区大量繁殖时，则以



$$2FeCO_3 + 3H_2O + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Spirophyllum} Fe_2(OH)_6 + 2CO_2$$

$$4FeCO_3 + O_2 + 6H_2O \xrightarrow{Gallionellas} 4Fe(OH)_3 + 4CO_2$$

$$CO_2 + 5H_2O + 4Fe^{2+} \xrightarrow[\text{光自养生物}]{\text{带鞘纤维状铁细菌}} H_2O + 2Fe_2O_3 + 8H^+$$

等方式使高价铁沉淀，形成铁矿微层。与铁矿伴生的碳是来自碳酸盐的无机碳，这与铁矿石中的石墨碳为无机碳是一致的。

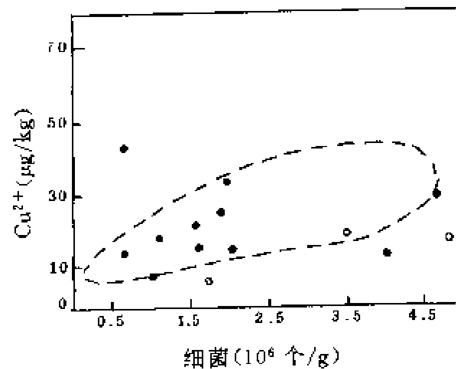


图 13-1 间隙水中 Cu^{2+} 与细菌的关系
(据鲍根德，1990)
空心圆点示 Mn/Fe>2.00；实心圆点示 Mn/Fe<2.00

现代海洋中大量的铁锰结核的形成也可能与细菌成矿有关。现已知有一些铁锰氧化细菌附着在结核表层，它们从海水中吸取溶解态的低价态铁锰，经氧化后以高价态沉淀在结核的表面，使其逐渐长大。近来，Nealson 和 Myers（1989）从海洋与湖泊中又分离出还原锰的细菌（*Altermonas*、*Pseudomonas*、*Bacillus* sp.）和未分辨出的球状杆菌。在中性 pH、常温和缺氧的条件下，为了细胞的生长，在氧化有机质吸取碳的同时，它们将高价锰还原为低价锰。这样就有两类细菌，即生活在结核表层的锰铁氧化细菌和生活在海洋湖泊中的铁锰还原细菌，后者使固态锰铁变为低价态并不断溶于水体，而前者又使锰铁变为高价态而不断沉淀在结核之上。这样，就形成了有利于锰铁结核生长的生物循环系统。

根据鲍根德（1990）的资料，在太平洋北部的铁锰结核中重金属元素含量很高，其中铜为 $1000\times10^{-6}\sim10500\times10^{-6}$，均值为 5200×10^{-6}，Pb 为 $78\times10^{-6}\sim913\times10^{-6}$，均值为 500×10^{-6}，Zn 为 $200\times10^{-6}\sim2500\times10^{-6}$，均值 800×10^{-6}，Co 为 $800\times10^{-6}\sim4300\times10^{-6}$，均值 2900×10^{-6}，Ni 为 $1000\times10^{-6}\sim11200\times10^{-6}$，均值 6500×10^{-6}。图 13-1 表示，在间隙水中 Cu^{2+} 含量与沉积物中的异养细菌数量呈正相关关系。这被解释为海洋中细菌为了繁殖，必然要利用碳水化合物和氢作为能源，利用金属氧化物中的氧来氧化有机质，使其降解，使与有机质结合的 Cu 释放后进入间隙水中，然后沉淀在铁锰结核表层。Zn、Ni、Pb、Co 也均是生物必需元素或累积元素，被富集在铁锰结核表层，具有与 Cu 类似的细菌富集机理。

与微生物不同，一些海洋生物和陆生动植物富集某种元素，不完全是出于生理上的需要，而是被动的吸收。因此能够吸收大量元素而不被毒害的那些生物，往往被称为某元素的生物富集器，如许多种植物可能是金的富集器（表 13-1）。

更有趣的是，某些动物因食用了富金植物而富金，如原捷克斯洛伐克奥斯拉尼含金区的金龟子灰分中平均含金 25×10^{-6}，当把它们断一个时期食并放在无金区树上喂养一段时间后，其灰分中的 Au 含量很快降低到 18×10^{-6}。另外，在奥斯拉尼含金区的鹿角尖上金含量可高达 68.6×10^{-6}，但在非金矿区觅食的金龟子灰分和鹿角中，均未检出 Au（Babička，

表 13-1 金在各种植物中的含量

植物类型	$Au(10^{-6}$,灰分)	注解	资料来源
1. 木贼属			
(1)沼泽马尾草	610	土壤中含 Au 0.2×10^{-6}	Babička(1943)
(2)问荆	16～23		Babička(1943)
(3)马尾草	9.2	生长在砂金矿之上	博伊尔(1979)
2. 真菌类	0～11.6		博伊尔(1979)
3. 苔藓类	19.2		Razin and Rozhkov(1966)
4. 地衣	1.0～1.3		Razin and Rozhkov(1966)
5. 葡萄叶铁线莲种子	600	土壤中含 Au 0.2×10^{-6}	Babička(1943)
6. 蒿属植物			
7. 铁树木质部	2～10		Goldschmidt(1954)
铁树树干上部的木质部	28		Goldschmidt(1954)

1943)。

海生植物能从海水中吸收金,其富集系数为 1200～1400。因此有人提出在沿海专门种植能大量吸收金的藻类,并定期收割、灰化,再回收金,可能是经济可行的。

Talipov 等(1976)发现,原苏联库拉明山脉植物对金的吸收聚集,很大程度上取决于元素在地下水和土壤中的浓度,并特别强调 Au、Ag、Cu、Pb、Zn 在土壤、地下水与植物中的含量之间的线性关系。如地下水中钙含量高时,则金含量低,植物中金含量也低。值得提出的是,能产生氢氰酸的植物,如 *Sorghum saccharatum pers*,能优先吸收土壤中的金,甚至使其根部土壤中的金完全枯竭(Dekate, 1971)。

金在植物中可能主要存在于叶绿素里,因为比较稳定的 Au^{3+} 卟啉已被人工合成;也可能作为一种金属有机化合物,或为蛋白质络合物,因金与银一道聚集于种子中,种子是富蛋白质的。

锌是生物必需的元素,如培养基中锌的存在对 *Aspergillus niger* 细菌的正常生长是必需的。某些植物可能是锌的富集器,如 *Thlaspi calaminate* 的灰中,锌含量可高达 16%。橡树是铜的富集器,生长在亚利桑纳州铜矿区的橡树的铜含量,与基岩和土壤中铜含量之间,具有一定的关系(表 13-2)。

表 13-2 橡树铜含量与基岩、土壤的关系

采集树叶和土壤地点的基岩	橡树灰分中 Cu(%)	$Cu(10^{-6})$	
		树叶中	土壤中
矿化辉绿岩	0.975	1200	14200
花岗岩	0.015	30	68
英安熔岩	0.414	500	286
结晶片岩	0.037	41	96

二、生物残骸骨架堆积成矿及金属储集

1. 磷质生物残骸的堆积、菌解与磷块岩的形成

磷是浮游生物所利用的主要营养元素之一,以 HPO_4^{-2} 的形式被摄入藻类细胞中(利用磷酸酶的活性)。因此,各种藻类均含有磷,绿藻含磷最高(3.3%,干重),硅藻含磷最低

(0.5%,干重)。据估算,大洋浮游植物每年大约生产200～600亿t有机磷和5～15亿t磷,其中的$P/C_{有机}$比值约为0.025;其中大部分磷加入生物循环,但估计有0.1%～0.2%的磷(约100～300万t)以生物残骸形式沉入海底。

在大洋近岸的上升流区,富磷和富其他生物营养元素的深层水上涌进入该区,使浮游植物大量繁殖,以浮游植物为食的浮游动物以及食物链上的其他生物也大量繁殖。仅按浮游植物一项估计,$C_{有机}$的原始产量约为$10g/(m^2 \cdot d)$,磷的原始产量为$0.25g/(m^2 \cdot d)$。由陆源带入海洋中的磷近一半也被生物吸收。所有这些含磷生物最后均落入海底淤泥,造成淤泥中磷的高度富集。

在大洋近岸的海水上涌区,很高的生物产量导致了大规模的生物沉积,包括能富集磷的藻类。如在纳米比亚大陆架和秘鲁-智利大陆架近岸上升流区,主要形成生物沉积,其中生物蛋白石达50%～70%,$C_{有机}$为5%～20%,生物磷0.2%～0.5%。叶连俊等(1989)的研究表明,中国含磷岩系可分为三大类共11种类型,但其中最主要的是两类:①与海相碳酸盐岩建造共生或伴生的P-C-Ca、Mg-Si型;②与暗色硅泥岩－页岩建造共生的P-C-Si-Ca、Mg型。P、C、Ca、Si都是生物元素,C、P含量在含磷岩系和磷矿层中均是同步增长的。含矿暗色岩的$C_{有机}$一般在1%以上,有时可达10%。磷块岩除含磷品位最高(37.62%～39.50% P_2O_5,孟祥化,1983)的藻体矿石外,在扫描电镜下还分辨出了明显的"菌"藻微生物遗迹。扫描电镜放大10000倍左右时,经常看到星散状或成群分布的卵圆形小球体,直径约为1～2μm。这种卵圆形的小球体在年轻的磷块岩中,如美国东南部卡罗兰纳和佛罗里达的中新统磷块岩及澳大利亚东部陆架区现代胶磷矿沉积,也均可看到。O'Brien等(1981)在磷块岩中所看到的细菌或细胞遗迹的形态和大小与在中国磷块岩中所见的极相似。此外,叶连俊等(1989)发现的其他形态的细菌或显微藻类遗迹计有:①土豆状球体,直径约0.001～0.0001mm,表面呈麻点状,偶有光滑者,并带有"短柄";②每个单元由一些大致呈十字形相互交叉的波状弯曲的棒状体组成,棒状体向两头变细;③外观象一种生物潜穴,内部主要由大小不等的胶磷矿碎屑组成,其中还有许多细管状物;④形状不定的团块,表面为一层比较硬的薄壳,内部是一些胶磷矿碎屑,也混杂一些细管状体。

除上述磷质生物残体使磷初步富集外,磷的成岩富集也离不开生物作用。这是由于硫还原细菌的降解或溶解作用,使有机残体和陆源物质中的磷释放出来,进入还原环境下的孔隙水中,使磷的浓度高达1400×10^{-9}～7500×10^{-9},使磷酸钙局部达到过饱和状态,并以凝胶形式沉淀下来。在进一步的磷的商业性富集中,则只有水的淘洗作用。磷的富集成矿过程,可概括在示意性的图13-2中。

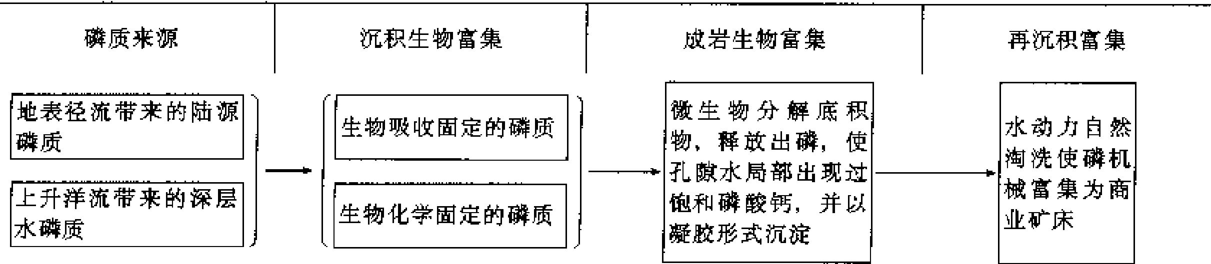


图13-2 磷块岩富集过程示意图

2．硅质生物介壳和骨骼的堆积与成矿

生物成因的硅质沉积物总称为硅质软泥，按提供分泌蛋白石壳的主要生物门类，又可分为硅藻软泥、放射虫软泥和海绵骨针软泥。

由于生物的蛋白石壳不稳定，在埋藏前有98％以上被溶解，因此许多学者认为硅质生物的快速堆积，是形成硅岩的先决条件。在现代海洋中浮游生物的高产率与上升洋流造成的富营养物的海水有关。现代海洋中发生上升流的海域有高纬度区和赤道的东西向带、西部大陆边缘的南北向带以及小海盆如加利福尼亚湾和鄂霍次克海的局部海域。与上述上升流海域对应的生物成因 SiO_2 巨大堆积带有：①亚南极带（南极辐合处北面）围绕南极大陆近岸带，宽约900～2000km，主要由硅藻组成；②亚北极带（北极辐合处南面），也主要由硅藻组成；③赤道带（辐散带），在夏威夷岛和加拉伯戈斯群岛之间，主要由放射虫软泥组成；④加利福尼亚湾、中美洲西海岸、阿拉伯东南陆架和西南非洲陆架的上升流海域的硅质软泥。

国外最早发现的放射虫硅岩赋存于寒武系（?）和奥陶系中，放射虫种属以具连骨的内部构造和具有许多壳刺的球形放射虫为主。在我国贵州三都、镇远、松桃的震旦系灯影组第三段（留茶坡组第三段）中有发育很好的放射虫硅岩层（蒲心纯等，1987）。我国规模较大的放射虫硅岩带分布在雅鲁藏布江流域的中生代地层中，可能是特提斯海放射虫硅岩带的一部分。该硅岩带断续出露上千公里，厚数十米到数百米；岩石呈浅灰、灰绿、绛紫和灰黑色；SiO_2 的均值为90％，最高达94％，主要由微晶 α-石英组成（王东安，1981）。据古地磁所恢复的古纬度，该硅岩带处在中白垩世赤道附近。

现代海洋中硅藻软泥比放射虫软泥的堆积要快得多（前者2～10mm/1000a，后者0.6mm/1000a）。加利福尼亚中新世的蒙特雷硅藻土是最富集硅藻的沉积物，与粘土互层。硅藻土形成于加利福尼亚上升流海域的大陆边缘，是该区陆上和海上油气的主要源岩和重要储层之一，突出地显示出富有机质的生物硅质沉积物的经济意义。原苏联的硅藻土一般产于第三纪陆缘海盆地中，在欧洲部分的南部广泛分布；在欧洲部分的东部和乌拉尔山脉东坡的古新统、极地乌拉尔的上白垩统中也有分布。纯硅藻土层的厚度为3～12m，而硅藻土岩段一般30～70m，在个别情况下可达100～110m。发育在古地台区的硅藻土层的厚度可达70～100m，沿走向很稳定（В·Н·康季捷罗夫等，1981）。

我国南海第四纪沉积物中也发现了硅藻土。具经济意义的是产于新第三系湖相中的硅藻土，分布在山东山旺，云南寻甸、腾冲、临沧等地区。

生物硅岩常构成许多层控矿床的含矿岩系，如含放射虫硅岩岩系中的某些锰矿、重晶石矿、金属硫化物或含金属的页岩矿床等。因放射虫硅岩和磷块岩的形成与上升流有关，所以两者常常是共生的。作者曾在广西南丹罗富上泥盆统剖面中发现深水放射虫硅岩浊积岩，该岩系是广西大厂锡石多金属层控硫化物矿床的储矿岩。

3．生物岩礁叠层石与金属元素的储集

（1）*生物岩礁与成矿*　礁生长在正地形上，如大洋平顶山、海底火山、大陆架边缘和构造隆起。礁也是生长构造，可以将水体分开，形成迎浪面礁前带的塌积和礁后带的潟湖等沉积成矿环境。礁灰岩多孔隙，渗透性良好，是油气的良好储层。目前国外已发现和开采的礁型大油田有十多个，可采储量50多亿吨。在珊瑚礁及潟湖沉积层中可形成煤、铝土矿、锰矿和磷矿等。

地质时代的生物礁既可以产在台地相中，又可出现在盆地相中，并且均可以作为多金属硫化物矿的储矿岩。广东凡口铅锌铁多金属矿床就产在台地礁滩相中，该相由生物礁和生物滩组成，形成于浅水正常盐度的氧化环境中，陆源物质少。由于该相的发育，在广泛氧化环境的基础上形成一些局部的还原环境，有利于在氧化条件下活泼，在还原环境下沉积的元素（如 Pb、Zn 等）聚集成矿（陈先沛等，1984）。由于局部的差异升降，如同生断层的活动，在深水盆地相中有时可形成宝塔式礁，广西大厂中泥盆统龙头山珊瑚层孔虫礁就属此类。该礁体长 3600m，宽 2700m，最深钻孔（900m）未穿透。礁体富含储层沥青和次生沥青脉，后者最厚达 60m，可能为被破坏了的古油藏。礁体四周为深水相黑色细碎屑岩，与礁体具沉积不整合现象和指状交叉相变。大厂最大最富的 100 号矿体就赋存在该礁体中。此外，甘肃西城铅锌矿及广西武宣－来宾铅锌重晶石矿也均产在泥盆系的礁灰岩中。

加拿大超大型铅锌矿 Pine Point 矿床中的约 40 个 Pb-Zn 矿体均赋存在中泥盆统生物礁相组合和其蚀变岩中。Pine Point 生物礁为堤礁，走向北东，其西北面为 Mackenzie 页岩盆地，东南面为 Elk Point 蒸发岩盆地，堤礁处在隔开两盆地的构造结合带上。

（2）*叠层石与成矿*　叠层石是藻类残体和受其生活活动所影响的沉积物的叠加体，一般发育于潮间带。藻体能分泌出一种粘液，当藻体平展时就能粘结一层石英或其他颗粒。被埋藏后藻类残体形成深色条纹，被粘结的颗粒形成浅色条纹。深色条纹能提供由干酪根降解的还原性气体或液态烃，面浅色条带具良好的渗透性，这样就为金属硫化物提供了还原剂和沉淀空间。如我国著名的东川式铜矿，含铜矿物多富集在含石英颗粒的叠层石浅色条带中，形成所谓“马尾丝”状矿化。据作者观察（杨蔚华，1984），不是所有叠层石均能被铜矿化的，而仅有紧靠矿源层或贫矿层（因民紫色层或过渡层）的叠层石才被矿化。矿化叠层石中的矿石矿物除硫化物外，还有赤铁矿和磷矿物，如我国庞家堡铁矿，开阳、瓮安、荆襄的某些磷矿。叠层石铁、磷矿化的形成机理目前尚不清楚，还有待进一步研究。叠层石被矿化的时代似乎主要限于元古宙。

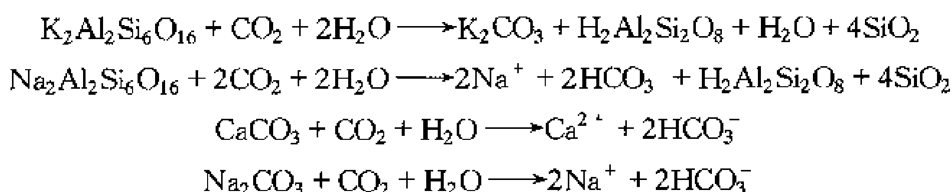
三、生物对其生活介质的物理-化学条件的影响与金属元素的溶解及沉淀

碳同位素研究表明，光自养固碳作用的生物化学过程和地球化学营力，至少在 3800Ma 前就已存在。这种光自养生物如蓝绿藻在太古宙海洋已有一定数量的繁殖，使局部海域的海水产生了 E_h 势的分层，表现为太古宙含铁建造中出现了不同氧化程度的矿物相。如加拿大米契皮科顿盆地含铁建造就有陆缘氧化物相、陆棚碳酸盐相和盆地硫化物相，它们依水深增加的方向顺序分布。但太古宙海洋光自养生物可能发育在局部海域，数量仍较少，光合作用所产生的游离氧的量对海水 E_h 虽有所调整，但对大气圈的成分影响不大（仍以 CO_2 和 N_2 气为主）。在古元古代晚期或中元古代早期，自养生物光合作用所产生的游离氧的数量足以将还原性大气改造为氧化性大气。因此在 1900～2000Ma，在原苏联乌多坎（Udokan）层控铜矿区出现了红层，在我国宣龙常州村组和非洲南部特兰斯瓦系上部比勒陀利亚群中出现了鲕状赤铁矿建造。从中元古代到新元古代，自养生物更加发育，由蓝绿藻所形成的叠层石和藻席分布很广；游离氧充足，在世界各地出现了陆源红层和以红层为矿源层的大型、超大型层控铜矿床，如我国滇中昆阳群因民组红层中的东川式铜矿（杨蔚华等，1984），扎伊尔 Shaha 层控铜矿，赞比亚 Mufulira、Rokana 和 Chibuluma 等层控铜矿，美国 White Pine 和 Spar Lake 铜矿及加拿大的 Redstone River 铜矿也均

与红层伴生并以红层为矿源层（Gustafson and Williams, 1981）。可以这样说，若没有光自养生物的产生与发展，可能就不会有元古宙的大型、超大型层控铁矿和铜矿的形成。生物的这种间接成矿作用是极其重要的，但又常被人们所忽视。

生物，特别是微生物对环境的影响早已被矿床地球化学家所注意，这里仅对早期成岩的生物化学作用和有机质生物降解作用略作讨论。根据对现代海洋沉积物早期成岩作用的研究，将古海相沉积物的早期成岩剖面划分出三个生物化学带，即需氧微生物氧化带、硫酸盐还原细菌的还原带和甲烷菌发酵带。

氧化带主要由需氧微生物消耗有机质而生成 CO_2，后者一般从沉积物中丢失。但当有大量烃类，尤其是 CH_4 被微生物氧化而形成大量 CO_2 时，它可能参与碳酸盐的形成，其证据是某些碳酸盐胶结物的 $\delta^{13}C$ 值为大的负值（$-23.1‰\sim-60‰$）。在孔隙水中，CO_2 的参与使长石类硅酸盐和碳酸盐矿物分解：



$$K_2Al_2Si_6O_{16}+CO_2+2H_2O\longrightarrow K_2CO_3+H_2Al_2Si_2O_8+H_2O+4SiO_2$$
$$Na_2Al_2Si_6O_{16}+2CO_2+2H_2O\longrightarrow 2Na^++2HCO_3\ +H_2Al_2Si_2O_8+4SiO_2$$
$$CaCO_3+CO_2+H_2O\longrightarrow Ca^{2+}+2HCO_3^-$$
$$Na_2CO_3+CO_2+H_2O\longrightarrow 2Na^++2HCO_3^-$$

这些反应使碱金属和碱土金属进入溶液，使孔隙水的盐度增高，萃取金属的能力增大（杨蔚华等，1988）。

细菌还原硫酸盐产生 H_2S，形成硫化物，这是人们所熟知的知识。这里须强调的是硫酸盐还原细菌的活动完全依赖于有机质，即如没有有机质存在，就不会有硫酸盐还原菌的活动，也不会有细菌硫的产生。在现代沉积物中总硫化物硫、有机碳和沉积速率之间，存在着很强的相关关系。硫酸盐还原细菌只能从相对简单的有机分子如乳酸、四碳二羧酸厌氧氧化过程中获得能量，使硫酸盐接受电子而还原。因此硫酸盐还原细菌常与各式各样的发酵微生物共生，发酵菌能将复杂的有机组分分解成简单而能代谢的分子。硫酸盐生物还原过程虽然非常复杂，但仍可用一简单的反应式作适当的表示：

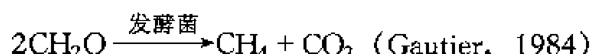


$$2CH_2O+SO_4^{2-}\longrightarrow H_2S+2HCO_3^-$$

反应式右边第一项是熟知的 H_2S，而第二项却是常被忽视的重碳酸根。在现代海相沉积物的硫酸盐还原带中，由于重碳酸盐浓度的增长，处处可形成碳酸盐自生矿物。这种自生矿物的碳是来自厌氧氧化的有机碳，因此该碳酸盐矿物碳同位素组成与 $C_{有机}$的相似，即 $\delta^{13}C\cong-20‰\sim-25‰$；自生矿物若形成于硫酸盐还原的早期，碳同位素可略重些，$\delta^{13}C=-10‰\sim-20‰$（Gautier, 1984）。我国云南金顶超大型铅锌矿床中，方解石脉的 $\delta^{13}C=-11.88‰\sim-24.52‰$，灰岩的为 $-15.99‰\sim-21.80‰$，作为胶结物的方解石的为 $-4.9‰\sim8.1‰$；23 个黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 的均值为 $-14.06‰$，27 件方铅矿的均值为 $-13.17‰$，5 件闪锌矿的均值为 $-10.29‰$（赵兴元，1989）。据杨蔚华等（1988）研究，金顶铅锌矿是富有机质的，其中沥青的 $\delta^{13}C=-31.95‰$，$R^o=0.5\%$，H/C、O/C 原子比值分别为 1.15 和 0.039。以上资料说明金顶铅锌矿的成矿可能受到生物地球化学作用的影响，至少受到生物地球化学作用产物的影响。

生物甲烷形成于 0～75℃ 温度区间，其深度范围可从硫酸盐还原带底部（一般几米

深）到约1000m深处。生物 CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值小于 $-50‰$。在已知天然气资源中，约有20%为生物 CH_4 气。生物 CH_4 形成的反应式为：



$$2CH_2O \xrightarrow{\text{发酵菌}} CH_4 + CO_2 \text{（Gautier，1984）}$$

富有机质的海相和陆相沉积物中的菱铁矿，是可靠的生物甲烷成岩带的指示矿物。该带自生碳酸盐的碳同位素组成"重"于硫酸盐还原带的，且范围较宽，如美国西部内陆白垩系中的甲烷菱铁矿，80%以上样品的 $\delta^{13}C = -5‰ \sim -4‰$，最"轻"者约为 $-10‰$（Gautier，1984）。作者曾在研究我国淮南煤层中的锗时发现，在煤层底板粉砂岩中有丰富的球粒状菱铁矿，可能也是甲烷成岩带产物。

CH_4 在温度小于100℃时是稳定的，而在大于100℃时却是硫酸盐非生物还原的还原剂，对硫化物层控矿床的形成是极重要的，这将在后文中讨论。

生物降解、热降解有机质时均能产生有机酸，包括羧酸和石炭酸。单官能团羧酸主要为醋酸，在某些油田水中其浓度可达 10000×10^{-6}；双官能团羧酸有草酸、顺丁烯二酸和丙二酸等。羧酸特别是双官能团的，是铝的很好的螯（络）合剂。在羧酸存在时构架颗粒变得不稳定，而铝将被络合并有利于搬运。双官能团羧酸如草酸是铝的很好的络合剂，其络合反应为：

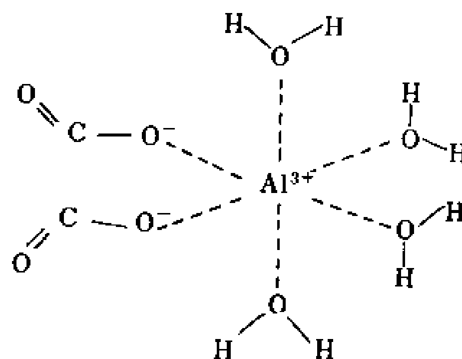
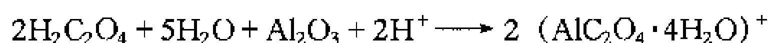


图13-3 草酸铝络合离子的结构
（据Surdam等，1984）



$$2H_2C_2O_4 + 5H_2O + Al_2O_3 + 2H^+ \longrightarrow 2\ (AlC_2O_4 \cdot 4H_2O)^+$$

$(AlC_2O_4 \cdot 4H_2O)^+$ 的结构见图13-3。铝硅酸盐的溶解是由于铝的活化。草酸可将铝的溶解度提高2～3数量级，醋酸也能将铝的溶解度提高一个或更多的数量级。据实验，当溶液中含有 1000×10^{-6} 对苯二酚或邻苯二酚等带苯环的有机酸时，和草酸的效果相似，铝的溶解度将被提高2～3个数量级。

四、我国典型生物成因矿床简述

石油和煤炭是生物残体埋藏转换的产物。我国磷矿有关生物成因的论述，请阅叶连俊等（1989）的专著。本文仅简述我国云南的硅藻土矿[1]。寻甸先锋硅藻土矿床产于第三纪湖相地层，矿层为煤层的顶板，出露长约2km，宽15km，厚度54～404m。硅藻土矿层呈黑灰、灰、灰黄和灰绿等色，主要硅藻生物群属直链藻科和圆筛藻科。硅藻含量一般大于50%，其余为粘土矿物和有机质等。其化学成分为：SiO_2 35%～66.2%、Al_2O_3 4.1%～20.8%、Fe_2O_3 1%～15.9%、CaO + MgO 2%～4.5%、烧失量23%。去掉烧失量后硅藻土每立方米的质量为440～860kg，储量大于1.9亿t。这是国内外少有的高烧失量硅藻土，用少量燃料简单燃烧后即可作为水泥混合材料和保温材料。

---

[1] 资料来自云南省国土资源资料汇编，1985年。

云南临沧勐托硅藻土矿地质特征与先锋矿的相同，但远景储量有4亿t，为特大型矿。

第三节　有机质的成矿作用

一、地质体中已发现的有机质类型

有机质在地质体中的分布形式从宏观上可分为两类（图13-4），即富集的和分散的，本节主要讨论的是后者。

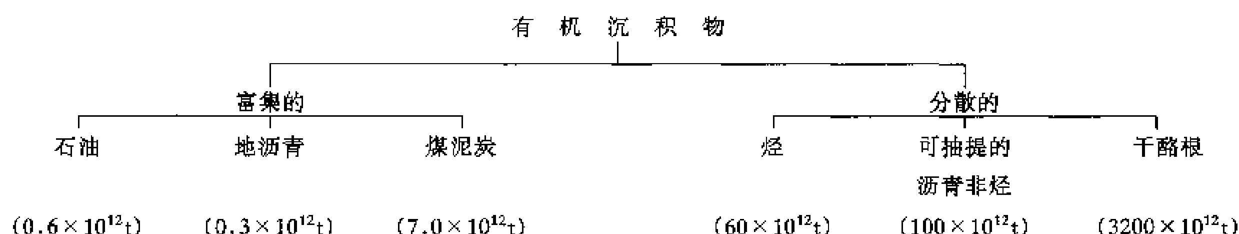


图13-4　有机沉积物分类（晏德福，1976）

干酪根是存在于沉积物和沉积岩中的不溶有机质，是由各类生物的原始有机质经过菌解、氧化后聚合而成的。干酪根的结构模型之一是，其核部为由芳香平面（aromitic sheet）构成的垛，周围被不饱和脂肪酸、非支链单羧酸、异戊二烯烃、烷烃和二元酸所包围。估计干酪根占地质体总有机质的95%，地壳中的总量估计为3×10^{15}t，是煤加储集石油的1000倍，是沥青和分散而未储集油的50倍。

将干酪根的H/C和O/C原子比值投在Van Krevelen图上，就可以分出三种类型并看出演化趋势。根据Tissot和Welte（1984）的分类，其特征如下。①Ⅰ型干酪根具有高初始H/C原子比值（1.5或更高），低初始O/C原子比值（<0.1）。它主是由类脂化合物，特别是脂肪链组成，芳香核和杂环链物质含量低。其来源有：a.藻类物质的聚集，特别是湖相的*Botryococcus*；b.沉积期间有机质的强烈生物降解物和微生物的类脂化合物。②Ⅱ型干酪根是油源岩和油页岩中最常见的，它的H/C比值较高，O/C比值较低，其芳香核、杂环酮和羧酸比Ⅰ型的多，比Ⅲ型的少，脂链很丰富。饱和物包含丰富的环烷环和中等长度的脂肪链。硫也有较高的含量，存在于杂环类中，并可作为硫化物链。在共生沥青中环状结构是丰富的。Ⅱ型干酪根常与海相沉积物中的原地有机质有关，原始物为浮游动植物和微生物的混合物，形成于还原环境。③Ⅲ型干酪根具较低的H/C比值（小于1.0）和较高的O/C比值（0.2或0.3）。该类型中芳香核、杂环酮和羧酸占重要比例，但没有酯。其前身为陆生植物和陆源植物碎片，陆生植物直接被混合在沉积物中或被改造成固体腐植酸。由于大量的沉积和快速埋藏，微生物的降解作用常受到限制。

除上述三种主要干酪根外，还有一种残余有机质的干酪根类型，它具有异常低的H/C比值（0.5或0.6）和高O/C比值（0.2～0.3）；它不能产生烃类，而象炼焦煤。它可能是来自沼泽和土壤并经地表风化或生物氧化的有机质。在深海钻孔样品中发现了这类干酪根，在最新形成的泥炭的镜下鉴定中也观察到高反射率颗粒。

占地质体有机质总量不到5%的可溶部分，参照生物化学分类法将它们分为以下四类。①类脂化合物，系指能溶于醚、苯、氯仿等有机溶剂而不溶于水的一大类有机化合物，它包括烃类、醇类、某些有机酸（如脂肪酸）、甾族化合物以及它们的衍生物。烃类

常见于层控矿床的流体包裹体中，尤其是 CH_4，但大量出现的却是烃类的衍生物——储层沥青和沥青脉。在加利福尼亚的 San Joaguin 河谷和得克萨斯海湾海岸的油田卤水中，在 80～200℃温度区间，羧酸含量达 5000×10^{-6}；在 Rocky 山脉白垩系油田水中，醋酸高达 10000×10^{-6}（Surdam 等，1984）。属于羧酸的腐植酸，在土壤、水体、海相和陆相沉积物或沉积岩以及泥炭、褐煤及部分烟煤中均有分布，它是分布最广泛的有机酸。②氨基化合物，包括胺、氨基酸、缩氨酸、蛋白质及含氮的嘌呤、嘧啶等含氮碱，其中氨基酸是地质体中比较稳定且分布较广泛的化合物。表 13-3 中列出了某些层控矿床的矿石和围岩中氨基酸的总量，其中 7 号和 10 号样品中均检出了 12 种氨基酸，并且 7 号样品中以中性氨基酸为主（70%），次为酸性者（20%），碱性者最低（10%）。Degens 等（1983a）对巴哈马鲕粒中 16 种氨基酸进行了分层分析，即对每个鲕粒用盐酸侵蚀 9 次，每次侵蚀掉 0.5mm 并检出 13 种氨基酸。结果表明：a. 近核部各氨基酸含量低，近中部尤其是 3～5 层含量最高；b. 以酸性氨基酸为主，缺乏碱性者；c. 天门冬氨酸分布最稳定，其次是谷氨酸和甘氨酸；d. 天门冬氨酸、谷氨酸和甘氨酸对 Ca^{2+} 的固定起了关键性作用；e. 各层氨基酸含量范围为 506～970μg/g。③色素化合物，是动植物体内储存太阳能和传送能量的重要化合物，一般具有和金属结合的吡咯化合物结构。由于色素的破坏产物——卟啉的结构稳定，在温度小于 250℃的地质体中均能保存。④碳水化合物，包括单糖、二糖、三糖、四糖和不溶的多聚糖（淀粉、纤维素）。它们易被新陈代谢降解，最终变为 CO_2 和 H_2O，所以在地质体中碳水化合物极少，矿床中尚未有报道。

表 13-3　某些层控矿床的矿石和围岩中氨基酸总量（10^{-6}）

样品序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
矿石或围岩	南方黑色岩系中的钼矿石	南方黑色岩系中的黑色页岩	黑色岩系下部之磷块岩层	黑色岩系下部之磷结核	黑色岩系中之软舌螺化石	黑色岩系中之三叶虫化石	湖南新晃藻硅岩	秦岭某铀矿之藻礁灰岩	秦岭某铀矿围岩	白云鄂博铁矿围岩暗色灰岩
时　代	ϵ_1	ϵ_1	ϵ_1	ϵ_1	ϵ_1	ϵ_1	ϵ_1	S	S	Pt
氨基酸总量	229	144	295	850	655	521	10	333	125	90
资料来源①	陈南生（1986）						陈先沛（1973、1986）			

①样品 1～6 据陈南生（1986），层控钼矿床的地球化学；样品 7 据陈先沛（1986），层控重晶石矿床的地球化学；样品 8～9 据陈先沛（1972），南秦岭火山硅岩型铀矿的成矿特点；样品 10 据中科院贵阳地化所有机地化实验室（1972），前寒武系的生命物质。

二、金属迁移和沉淀的有机地球化学

（一）水体中的有机质

水体中的有机质主要有两类，即可溶有机质与微粒有机质。前者是指能通过 0.4μm 筛孔的，后者是指能通过 0.4～1.0μm 筛孔的（Degens 等，1983b）。微粒有机质主要以吸附形式搬运成矿元素，而可溶有机质则主要以络合物形式搬运成矿元素。以可溶有机碳（DOC）的浓度计算，沉积物孔隙水中的最大值为 50mg/L，河湖水的为 5mg/L，大气降水的为 1mg/L，海水的为 0.7mg/L，冰川水的为 0.2mg/L。河流中可溶有机质主要为腐植酸；海水中无特征官能团的占 60%以上，其次是碳水化合物、氨基酸、烃类和脂肪酸、酚类化合物，最后为其他可辨认的有机质。沉积物孔隙水中 DOC 的 $\delta^{13}C$ 值与海洋浮游植物的相似（Degens 等，1983a）。沉积物孔隙水的量仅占水圈总水量的 18.8%，但 DOC 却占水圈总量的 94%，是海水的 17 倍、河水的 9 万倍、大气降水的 100 万倍。值得指出的

是，在热水活动区的水体中DOC浓度比上述计算值高得多。如世界上最大的裂陷淡水湖——坦桑尼亚的坦噶尼哈湖中的DOC浓度为15～40mg/L，最高为44.5mg/L（Degens等，1983b）；又如现代仍活动的海洋扩张盆地——瓜伊马斯（Guyamas）盆地正在形成汽油烃和多金属硫化物；在深海钻孔中，间隙水和建造水的DOC浓度高达100～200mg/L（Degens等，1983b）。上述背景材料表明，在沉积物孔隙水，尤其是热水活动区的孔隙水和建造水中，DOC浓度最高，有利于成岩期有机质对碎屑矿物的分解，使成矿元素释放出来，再以络合物或吸附形式被搬运到有利构造区沉积富集，形成矿源岩或矿体。

（二）金属元素迁移的有机地球化学

几十年前的地球化学模式中，金属的搬运以无机络合物形式为主，而金属的沉淀则是由后生或原地有机质的还原与吸附来完成的。近年来，金属有机络合物作为金属的主要搬运形式，已成为重要的研究对象。关于它的主要研究内容有：①有机包裹体；②成矿实验与热力学计算；③油田卤水作为成矿溶液的可能性研究。

1. 有机包裹体

在美国俄克拉荷马、阿肯色、田纳西和密西西比河谷等矿区Pb-Zn矿的流体包裹体中测得液态和气态烃，其中CH_4含量约为800×10^{-6}，同时也观测到固体有机包裹体（Roedder，1976）。我国层控矿床中也普遍存在有机包裹体（表13-4）。

表13-4 中国层控矿床中的有机包裹体

矿区名称	有机包裹体特征	资料来源
贵州务川汞矿	(1) 烃类包裹体主要由液态烃组成，气态烃仅占10%；液态烃呈浅灰色或浅黄色；气态烃呈黑褐色，数量少，零星分布。(2) 含烃包裹体主要由盐水、液态烃和沥青组成，有的由盐水和5%～10%的油滴组成，油滴呈圆球状，浅黄色，3～6μm大小，数量较多	施继锡（1988）
贵州丹寨金汞矿	(1)由液态加少量气态烃组成，气态烃仅占10%～30%，数量少，形态不规则。(2)气态烃占100%，黑褐色，近圆形，数量多，有的气态烃占70%～95%，其余为液态烃或盐水。液态烃呈浅黄色、灰色，水溶液透明无色。(3)由碳沥青组成，含少量气态或液态烃，深黑色，形状不规则，大小不一，数量较多	施继锡（1988）
广西大厂锡石多金属矿床	(1) 礁灰岩巨晶方解石中有沥青包裹体，数量多。(2) 气态包裹体中CH_4含量为1400×10^{-6}～1950×10^{-6}，CO_2的为12500×10^{-6}～22500×10^{-6}	杨蔚华等（1988）
南京栖霞山铅锌银矿	在巨晶方解石中有气态烃包裹体，CH_4含量为350×10^{-6}～2200×10^{-6}	杨蔚华等（1988）
易门铜矿	在粗大的白云石中有气态烃和微球粒状沥青包裹体，CH_4含量为740×10^{-6}	杨蔚华等（1988）
陕南公馆汞矿床	北翼方解石中气态包裹体含CH_4 349×10^{-6}，石英气态包裹体中含CH_4 2290×10^{-6}，含CO_2 81700×10^{-6}。南翼辉锑矿气态包裹体中含CH_4 1850×10^{-6}，CO_2 74000×10^{-6}。大颗粒辰砂晶体中有大量固态有机包裹体	丁抗①（1986）
广西龙水高凤金矿床	矿石有机包裹体中除含大量CH_4外，还普遍见微量C_2H_4及C_3H_8	粤西队②（1991）
湘西钨锑金矿床	在矿石和脉岩的气体包裹体中有少量CH_4和C_2H_6	

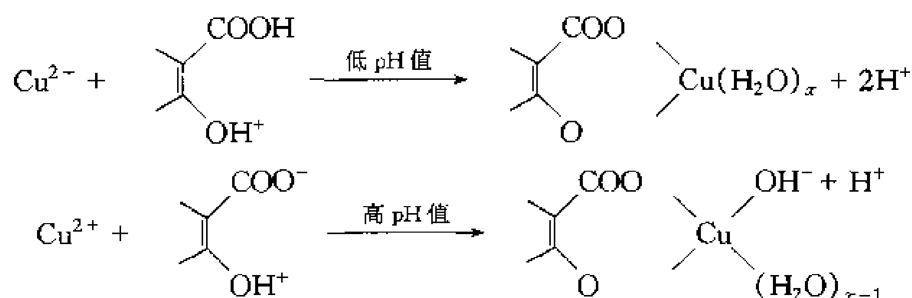
①丁抗，1986，陕西公馆地区汞锑矿床地球化学研究；②中国科学院地球化学研究所粤西金矿队等，1991，粤西金矿带成矿规律及远景预测研究报告。

2. 成矿实验与热力学计算

除金属卟啉络合物外，许多金属-有机络合物的热稳定性较低，在层控矿床中很难保存下来，因此，实验是认识金属-有机络合物的主要途径。这方面的研究很广泛，专著和文献也很多，这里仅就最新资料作些讨论。据 Drummond 等（1989）的研究，在密西西比型铅锌矿床的形成过程中，Pb、Zn 可能以醋酸络合物或有机硫化物的形式迁移。作者用电位计和矿物溶解度联合研究法，在 300℃ 温度下已观测到醋酸铁、醋酸锌的络合物，在 150℃ 下观测到醋酸铅的络合物。电位计测定实验用的是氢-电极浓度电池，并使离子强度从 0.03 变到 1.0，醋酸浓度从 0.001mol/L 变到 0.10mol/L。实验中已获得了一配位、二配位和三配位的铁及锌的醋酸络合物。作者认为在含有机质的热水和成岩流体中，醋酸根可以生成大量的金属络合物。Glordano（1989）指出，金属-醋酸络合物目前已有了一组满意的高温数据，并认为草酸根和琥珀也是重要的有机配位基。对现代沉积盆地的卤水和重造密西西比型成矿溶液中的金属有机络合物模型的研究表明，醋酸络合物可能占有盆地水体和成矿溶液中金属的主要比例，成矿溶液中的醋酸根浓度接近 0.5mol/L，pH 值接近中性。琥珀和草酸络合物可能也是重要的，但相对醋酸络合物来说，受到了许多条件的限制。Gije 和 Banes（1989）强调羧基（COOH）和有机硫（硫醇 RSH 和硫化物 RSR）是金属络合物的主要配位基，尤其对二价和多价金属更重要。Giordano 和 Barnes（1981）指出，热力学研究证明密西西比型 Pb-Zn 成矿溶液形成条件是：100℃，$\sum m_S = 10^{-1} \sim 10^{-3}$，$\sum m_C = 10^{-2} \sim 10^{-4}$，$\lg a_{O_2} = -54 \sim -58$，pH=6.8～7.8；200℃，$\sum m_S = 10^{-1} \sim 10^{-3}$，$\sum m_C = 10^{-2} \sim 10^{-4}$，$\lg a_{O_2} = -41 \sim -46$，pH=6.2～7.2。在这种条件下由 Cl^- 和二硫化物的络合物所提供的铅的最大溶解度，在 100℃ 和 200℃ 时分别为 $10^{-3} \times 10^{-6}$ 和 $10^{-2} \times 10^{-6}$；二硫化物的虽然高于氯化物的，但仍比成矿所要求的最低浓度低 3～4 个数量级。其他络合物，包括 SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、HCO_3^-、NH_3、Br^- 和 $S_2O_3^{2-}$，以及离子对 $NaPbCl^0$、$NaPbCl^-$，对 10×10^{-6} 溶解度的要求，同样是不能满足的。因此，无机络合物作为密西西比河谷型 Pb-Zn 矿床的 Pb 的迁移形式是不适当的。Giordano 等（1981）认为 Pb 的有机络合物在密西西比河谷型矿床的成矿溶液中是重要的，在平均矿液的最大可能的配位基浓度中，醋酸、柠檬酸和草酸络合物对铅的搬运数量是不够的，而铅－水杨酸络合物在 100℃ 和 200℃ 时，其浓度分别为 3×10^{-9} 和 30000×10^{-9}，因此，水杨酸浓度小到 10^{-4} mol/L 和 10^{-5}mol/L 时，它对形成密西西比河谷矿床的铅的搬运仍是可以满足的。最近 Giordano（1985）重新计算了 9 种羧酸 Pb、Zn 络合物浓度后指出，含矿流体中如果有机配位基总浓度大于 10^{-4}mol/L，在贫 H_2S 和二硫化物的矿液中、金属－羧酸络合物可以搬运显著数量的铅和锌。腐殖酸是天然界广泛存在的有机酸，每单位含有相对大量的含氧功能团，如 COOH、C ═ O 和酚—OH，用它们可以络合和溶解金属。据 M. Schitzer（1981）[1] 报道，Cu^{2+} 和腐殖酸（HA）的反应以两种状态进行：在低 pH 值时 HA 的酸性 OH 基被 Cu 置换，而在较高 pH 值时，Cu^{2+} 以共价键形式，形成水化的络合物，其反应为：

---

[1] M. Schitzer, 1981，腐殖物质化学与反应（讲稿）。



在国内对腐殖酸络合金属和凝聚作用作了专门的实验研究；姚志健等（1989）作了氨基酸对铅迁移与沉积的影响的实验研究。

3．油田卤水作为成矿溶液的研究

对密西西比河谷型矿床的流体包裹体与油田卤水无机成分的对比（表 13-5）表明，除 Na/K 原子比值相差较大外，其余均十分相似。在犹他州海湾沿岸的中密西西比河谷区，在深度 2438～3962m、面积超过 5180km^2 的地区，发现含高浓度的 Pb（110mg/L）和 Zn（360mg/L）的油田卤水，其中 Pb 大于 10mg/L 或含金属铅的油田就有 19 个之多。

表 13-5 取自碳酸盐岩和砂岩层控矿床闪锌矿中包裹体成分与富含多金属元素的油田卤水的成分对比（Sverjensky，1984）

项　目	液体包裹体	油田卤水
t（℃）	100～150	130～150
p（10^5Pa）	<500	388～843
Cl（mol/L）	59000～120000	71520～207400
Na（mol/L）	27000～53400	29000～79100
K（mol/L）	2500	243～7080
Ca（mol/L）	17000～20400	4140～79800
Na/K 原子比值	21～36	40～370
Na/Ca 原子比值	2.7	1.4～17
Zn/Pb 原子比值	未知	3～25

Sverjensy（1984）对油田卤水作为成矿溶液进行了较全面的论述，指出油田卤水在盆地中可沿透水层长距离搬运金属和还原硫到成矿地点，并在透水层中经水-岩作用萃取金属元素。他对得克萨斯湾沿岸的 Pleasant Bayon 和中密西西比河谷的 Rayleigh 油田卤水进行了分析计算（表 13-6）。根据实验和理论计算结果，可以认为低 pH 值的油田卤水，是搬运贱金属和还原硫的潜在成矿溶液。

油田卤水普遍含有机酸，特别是各种低分子的羧酸。凯特尔北穹窿（Kettleman North Dome）油田建造水中醋酸达 0.0054～0.069mol/L，丙酸盐 0.00059～0.0076mol/L，正丁酸盐 0.00013～0.002mol/L，其他如异丁酸盐、正戊酸盐和异戊酸盐含量甚微。上述低分子羧酸的总浓度为 0.006～0.082mol/L。这些低分子有机酸可能是金属络合物的重要配位基，这在前文中已阐述过了。

表 13-6　储层中油田卤水化学特征的概括（Sverjensky，1984）

项　　目	Pleasant Bayon 卤水	Rayleigh field 卤水
t（℃）	138～150	130～135
p（10^5Pa）	787～843	388～399
pH（计算的）	<5.7	4.3（±0.3）
氯化物（mol/L）	1.9～2.4	4.9～6.7
Zn（10^{-6}）（实测）	1.5～1.6	33～367
Pb（10^{-6}）（实测）	0.4～1.1	17～111
H_2S（10^{-6}）（实测）	0.5～2.0	
（计算）		<0.1

除油田卤水外，原油也可以是 Ni、V、Co、Hg 等元素的搬运者（杨蔚华，1988）。Manning（1989）最近报道，原油中除 V、Ni 和 Co 外，Cu 的浓度可达 12×10^{-6}，而 Pb 和 Zn 一般低于 1×10^{-6}；假设成矿溶液所要求的金属 Cu 浓度为 0.1mg/mL，Zn 为 1.3mg/mL，Pb 为 2mg/mL 时，则原油具有迁移 Cu 的潜力。Cu 卟啉的稳定性与 Ni-卟啉和 Co-卟啉的是相似的，是稳定的，因此 Cu 在石油中的浓度高；而 Pb-卟啉和 Zn-卟啉的稳定性小，因而在石油中的浓度低（Manning，1989）。原油中 Au 浓度因地而异，变化很大，如委内瑞拉原油含 Au 仅 2×10^{-9}；尼日利亚重油含 Au 却高达 5.94×10^{-6}，轻油含 Au 也高达 3.8×10^{-6}；原苏联原油 Au 浓度中等，为 70×10^{-9}；朝鲜原油含 Au0.8×10^{-9}～9.0×10^{-9}；我国胜利油田原油 Au 含量较高，一般在 0.586×10^{-9}到 2.34×10^{-9}之间，与胜利油田的相比，江汉油田原油的 Au 含量就显得很低，仅为 8×10^{-9}[1]。原油中 Au 含量如此悬殊的原因，按我国两个油田的地质情况看，主要决定于 Au 的区域背景值，如胜利油田所在的胶东半岛，是我国最重要的产金地区，地层中 Au 的背景值高，原油中 Au 含量也就高；而江汉油田处在非金成矿区，原油中 Au 含量就低。

（三）金属元素沉积的有机地球化学

金属元素沉淀的有机地球化学大致可从三方面讨论：①有机质的吸附；②有机质参与下的还原作用；③降解破坏金属有机络合物等。

1．有机质吸附使金属沉淀

这方面的实验与地质实例甚多，这里仅举几例以说明问题。梶原良道（1984）在他的新假说“黑矿矿床-石油矿床同源说”中指出，“量大而显普遍意义的海洋悬浮物是生物源有机质，它们是由微生物特别是浮游生物、海雪（海洋颗粒有机质）及生物排泄的粪粒组成的。海水中的重金属元素，主要是靠生物源有机质的吸附而沉淀的”。为解释富含金属元素的 Mecca Quarry 黑色页岩中金属与有机质的成因联系，Coveney 等（1987）做了用有机质从溶液中固定 Ag 的实验。该实验的特点是使用了 Mecca Quarry 黑色页岩中的干酪根和页岩粉作吸附剂，为了对比还加上了泥炭。结果（表 13-7）表明，Ag 在酸性或碱性介

[1] 林清，1989，有机质在金成矿中的作用。

质中，在24小时内，均能被干酪根吸附（最大吸附率为39.5%），而泥炭和页岩粉的吸附率均低于它。在另一个Mo的吸附实验中，在酸性介质条件下干酪根吸附72.9%的Mo（最大吸附率），而在偏碱性介质（pH=7.7）时，干酪根对Mo的吸附率仅为0.8%。在中性和偏碱性介质中斑脱岩和煤的吸附率也甚微。

表13-7 固定Ag的实验结果（Coveney等，1987）

试　　样	初始溶液中Ag含量	初始溶液pH	粉样中Ag含量		从溶液中固定的Ag（%）
			（%）	（mg）	
样品A1，0.7g有机质①	108mg（$AgNO_3$）	3.7	0.86	6.0	5.5
样品A2，0.7g有机质	10.8mg（$AgNO_3$）	3.6	0.35	2.5	23.1
样品A3，0.7g有机质	1.1mg（$AgNO_3$）	3.7	0.02	0.1	10.0
样品A5，0.7gVolpen层B的粉末②	108mg（$AgNO_3$）	4.6	0.54	3.8	3.5
样品A7，0.7g泥炭	108mg（$AgNO_3$）	3.7	1.36	9.8	9.1
样品A8，0.7g有机质③	108mg（$AgNO_3$）	8.0	6.1	42.7	39.5

①用HF处理Mecca Quarry页岩所获得的干酪根；②Velpen层B中$C_{有机}$=4.02%；③缓冲样。

Ong和Swanson（1966）用泥炭、褐煤和烟煤作了对Cu的吸附实验，并提出吸附机理，建立了煤中铜的产出模型。所用样品是从已知三个不同煤化阶段中选择的。对铜进行了红外光谱、光谱和化学（湿法）等分析。他们认为铜是与煤中的有机质结合的，并且是和HA（腐植酸）络合的。Cu被吸附的量随着煤化程度的增高而降低，泥炭有最大的吸附能力。在煤化过程中有机质被压紧，表面积变小，使Cu的吸附量降低，当煤形成时对Cu的吸附实际上停止了。用煤和其他矿物从含200×10^{-6}铀的硫酸溶液中萃取铀的实验结果（表13-8）同样表明，随着煤化程度升高，对U的吸附能力有降低的趋势；泥炭、褐煤、次烟煤和烛煤对U的萃取率均高于其他矿物。胡凯等（1987）选用海藻（以褐藻为主），藓煤、木质煤，腐植酸三种类型有机质为试样，在30℃和pH=2.0～12.0的条件下，进行了吸附铀的实验，实验时间约为150h。在72h后吸附反应基本达平衡态，此时海藻类可吸附溶液中约80%的铀。pH=4.0～8.0时吸附作用显著，pH=8.0时吸附量最大，pH>8.0时吸附量突然下降。吸附过程遵守质量作用定律，即溶液中U浓度越高被有机质所吸附的绝对量越大，而吸附率却变小。该实验最有趣的是将海藻在高温高压条件下进行了人工热演化，然后使不同热演化阶段的有机质与含铀溶液反应，结果表明（图13-5）：当试样的R_m^o<1.2%时，吸附率一般在80%以上，吸附作用很明显；R_m^o为1.2%到2.0%时，吸附率逐渐降低；R_m^o>2.0%时，吸附率又显著上升并达到最大值。他们认为R_m^o<1.2%时有机质对铀的富集作用主要为吸附作用；R_m^o>2.0%时有机质处于过成熟到石墨化阶段，逐渐变成单质碳，对铀不仅有吸附作用，同时还有还原作用；当有机质从成熟向过成熟（R_m^o由1.2%到2.0%）过渡时，羧基、羟基断裂，使其吸附铀的能力降低。

金被有机质吸附富集的现象更加明显，因而在金矿的选冶中若矿石有机质含量高时，必须事先将它处理掉，否则金几乎全部会被选冶液中的有机质吸附而选不出来。自然界中

有机质吸附富集金的现象也很常见，如我国银洞坡金矿的碳质薄膜含 Au 达 $20\times10^{-6}\sim30\times10^{-6}$，南非砾岩型金矿中固体碳氢化物的金含量大于 1000×10^{-6}，原苏联侏罗系和三叠系沥青中 Au 含量分别为 $190\times10^{-6}\sim370\times10^{-6}$和 $30\times10^{-6}\sim50\times10^{-6}$，当然沥青中的不一定全由吸附作用所致，但有部分可能是与吸附有关的。

表 13-8 煤和其他矿物吸附铀的实验

吸附材料	吸附率（%）	吸附材料	吸附率（%）	吸附材料	吸附率（%）
木 材	40	石 墨	28	无烟煤	34
泥 炭	98	木 炭	31	油页岩	21
褐 煤	98.4	烛 煤	86	方解石	16
次烟煤	99.9	磷块岩	63	硬沥青	10
烟 煤	17	斑脱石	28	硅 粉	0

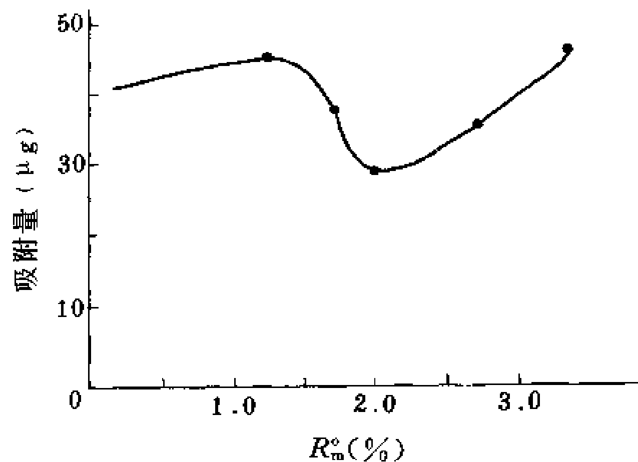


图 13-5 有机质反射率（R_m^o）与铀吸附量的关系

（据胡凯等，1987）

2. 有机质还原作用与金属元素的沉淀

各种改造矿床的大量流体包裹体的均一法测温资料，部分共生矿物对的同位素成矿温度参数，少部分镜质体反射率换算数据，以及热力学研究结果，都说明了不同金属及非金属改造矿床的形成温度为 70～300℃（涂光炽等，1988）。在此温度范围内，细菌活动已大受限制，因此细菌还原硫酸盐所生成的 H_2S 作为还原剂促进金属沉淀的意义已经不很重要了。但该温度区间却对烃类和 CH_4 的形成很有利，烃类热化学还原硫酸盐将是很有意义的。

笔者在研究滇中中生代层控铜矿床时曾注意到 CH_4 热化学还原硫酸盐的重要意义（杨蔚华等，1983、1984），当时只考虑到该矿床储矿浅色层中 $C_{有机}$ 含量很低，仅有万分之几，不能满足还原硫酸盐细菌新陈代谢的需要，故不能发生细菌还原硫酸盐的反应，后来才考虑 CH_4 通过热化学反应还原硫酸盐，形成 H_2S，沉淀铜铁的硫化物的可能。现在看来，CH_4 还

原硫酸盐，形成H_2S，沉淀各种硫化物，或造成还原环境，使金、铀和锡等非硫化物沉淀，在改造型层控矿床的形成中具有普遍意义。其根据是：①许多层控矿床的流体包裹体中普遍有CH_4；②许多层控矿床的成矿温度，能满足热化学反应的要求（≥80℃）；③据研究，在有水存在的环境中，石墨在大于200℃温度下也能形成CH_4和CO_2；④活泼性金属的矿体一般产在背斜尤其是倾伏背斜部位，也是CH_4气顶的部位。

Anderson(1991)在研究东南密苏里地区铅锌矿床时也强调了CH_4热化学还原硫酸盐的重要性。他在论文结论中指出，对密西西比河谷型成矿建造，在他所提出的与质量平衡有关的混合假设的基本思想中，不是考虑矿石中微不足道的沥青，而是考虑了主岩中少量有机质在热成熟中必然放出的气体，主要是CH_4。他强调气体具有高活动性，在梯度很小的条件下，它作为还原剂，仍能被输送到成矿地点。

我们在这里特别强调了被人们忽视了的CH_4热化学还原硫酸盐从而形成硫化物的作用，由于篇幅所限，有机质还原金属元素的其他机理不再讨论，这里只举些实例加以说明。

3．降解破坏金属-有机络合物使金属沉淀

Manning(1989)认为，在石油-卤水系统中，原油可以搬运显著数量的贱金属，特别是以卟啉形式搬运的铜。从卟啉中脱出V、Ni、Co和Cu等时，要求pH小于2，这种条件在地质过程中未必存在。因此他认为pH降低可能不是唯一脱金属的因素，而当络合物的有机组分被分解破坏时，金属同样可被释放出来，例如氧化、热力作用和生物降解就能释放金属。因Cu-卟啉、Ni-卟啉和Co-卟啉的稳定性相似，故在一定的砂岩铜矿中Cu与含V、Ni和Co的矿物共生。

中欧含铜页岩形成于静海和腐泥型沉积环境，富有机质（5%$C_{有机}$），其中某些地区被矿化。最常见的有机质是沥青和被氧化的镜质体。壳质体（藻质体）在一些地方形成明显聚集时，则该区可溶性有机质含量升高。异地惰性体，主要受近岸环境控制（Speczik，1989）。可溶有机质的氧化效应，在含铜页岩中部已被辨认出来了，该中部具有品位级铜矿化（Lubin－Sieroszowice和Konrad矿床）。氧化产物的特别成分，如生物标志物联二苯、二苯呋喃、二苯噻吩和菲等，与已知由大气或微生物风化生物标志物，以及成岩降解的生物标志物是极不相同的。芳香族组分的相对含量由于氧化而变化，氧进入芳香结构中，而羰基组分变为沥青的主要部分。菲和甲基菲总量之比，可作为观测氧化强度的指标。

氧化度（$Ph/\sum Meph$）、铜和银含量从剖面底部到顶部有所变化，许多氧化层是在剖面底部或在其与红层接触界线的附近。氧化度与铜、银含量之间呈负相关，铜银在底部非常低，向上急骤增高，向顶部又逐渐降低。含铜页岩的氧化更像是产生于成岩晚期或后生作用的早期。Speczik(1989)认为，上述结果在某种程度上对波兰含铜页岩矿床提供了成因模式：二叠系含铜页岩可作为一个地球化学圈闭，当沉积有机质与上升的富氧和金属的流体接触而进行还原反应时，富含富氢有机质的含铜页岩，能够提供足够的还原剂，使铜的硫化物沉淀富集，同时使有机质氧化。

三、某些超大型矿床的有机质成矿特征

1．与黑色岩系有关的金矿床

据国外60个地区4500个样品统计，在黑色岩系的碳质岩层中Au平均含量为14.7×10^{-9}，是同类地区粘土页岩Au均值（2.0×10^{-9}）的7～10倍，是最富金的岩类之一。世界著名的穆龙套超大型金矿，赋存在一套由千枚岩、板岩、变质砂岩和粉砂岩互层组成的黑色

岩系中，该岩系下细上粗，矿体产在上部含杂质较多的层位里。矿体为网脉状石英脉，$C_{有机}$含量为2%～3%，Au含量为0.5×10^{-6}～3.5×10^{-6}；硫化物占0.5%～1.3%，主要为黄铁矿和毒砂，少量黄铜矿和黝铜矿，少数矿石中有白钨矿条带。金呈细分散状，可见金很少。金成色高，一般大于900。

对穆龙套矿床的成因看法很多，但总体来看，它为层状矿化，受地层控制；矿体与围岩界线无肉眼标志，只能根据化学分析来确定，因此，主要仍受富有机质的黑色岩系控制。

我国南方震旦、寒武纪黑色岩系，分布在扬子地台南缘和西秦岭地区，由一套黑色细碎屑浊积岩组成，富有机质（$C_{有机}$=1%～19%），局部形成藻煤。该岩系的地球化学共同点是，有机质和金的背景值均很高，其他伴生元素却因地而异，反映小区域特点。如西秦岭拉尔玛金矿产于太阳顶群中，$C_{有机}$含量占4.2%～14.6%，其均值为7.13%，Au背景值为15.5×10^{-9}，主要伴生元素除As、Sb、Hg外，尚有U、Ir和Os[1]；黔东南金汞矿带，$C_{有机}$占0.48%～9.12%，均值为2.0%，Au背景值为11.28×10^{-9}，异常值达344×10^{-9}～680×10^{-9}，主要伴生元素为Hg、As和Sb；桂东粤西金矿带碳质岩Au的背景值在龙水区为36.3×10^{-9}，在高凤区为28×10^{-9}，主要伴生元素为Ag、Zn、Pb、As等。

与该黑色岩系有关的金矿区的有机地化指标的特征可概括为以下几点。①干酪根为腐泥型。②R_m^o值有比较宽的区间：龙水在1.25%到7.55%之间，丹寨矿区从1.48%到3.55%。造成矿区R_m^o值变化大的因素可能有两个：其一是不同岩性对有机质热演化的催化强度不同，使页岩R_m^o值高于碳酸盐和硅岩的；其二是成矿热水不均匀的蚀变与硫酸盐热化学还原的脱氢作用。蚀变和还原强处R_m^o值高，金矿化好，如龙水R_m^o低值一般在未蚀变的围岩中，接近矿体R_m^o逐渐升高；丹寨在辰砂或富金石英脉穿插处沥青的R_m^o=3.04%～3.6%，而非矿化碳酸盐岩中沥青的R_m^o=1.52%～1.63%。在黔西南二叠、三叠系微细粒金矿带矿石中，Au含量与R_m^o之间呈线性关系：$Au(10^{-9})=2.2199+0.0894R_m^o(\%)$；$r=0.7911$，接近$r_{0.05(4)}=0.8114$，大于$r_{0.1(4)}=0.7293$。③丹寨金矿坑道中沥青大脉的Au含量很低，仅为$11\times10^{-9}$，而与含Au石英脉伴生的沥青中的Au含量可高到$338\times10^{-9}$，说明二次运移的大量烃类不可能是Au的截体，而后生烃可能是Au沉淀的还原剂。④拉尔玛金矿矿石和围岩的有机抽提物烷烃的色谱图不同，前者为双峰，并且轻烃峰显著大于重烃峰，后者为单峰。丹寨矿石有机抽提物烷烃色谱图也是双峰，C_{14}—C_{22}峰主峰C_{18}的高度与C_{25}—C_{34}峰主峰C_{29}的高度之比值为2.7。两矿区矿石烷烃色谱图特征，说明有机质可能经过了运移。⑤金矿石流体包裹体具有固、液、气三相有机包裹体，盐度9.9%～20%，Na/K原子比值丹寨矿区的为9.5～17.4。

在我国南方震旦—寒武系黑色细碎屑浊积岩建造中，存在着寻找穆龙套式金矿的很大潜力。

2. 元古宙砾岩型金铀矿床

这是已知最大的一类金矿床，金产量占世界总量的60%以上，其中兰德矿是最大的超大型金铀矿床。碳铀钍矿和其他类型的碳质物普遍存在于兰德矿床中，呈小球状、污斑状、细柱状、细脉和孤立小斑块产出。金与碳铀钍矿关系极密切，后者含有小树枝状和粒状金，

[1] 董维全，1990，西秦岭南亚带太阳顶群硅质岩岩石学及沉积地球化学研究。

品位一般高于1000×10^{-6}。碳铀钍矿可能是聚合的碳氢化合物，也可能是藻类、地衣类植物等的有机质残余。博伊尔(1979)在综述中指出，碳铀钍矿和其他固体碳氢化合物，都是似石油聚合后的残余物，这种似石油物质能搬运金、铀、钍和其他金属。当它们聚合成凝胶状物质时，呈卵形和圆柱形，金铀等分离出来，形成微包裹体，或沿着已硬化的凝胶的裂隙中分布。用扫描电镜从柱状碳铀钍矿中鉴别出形态像丝状、枝状的细胞，外部包有一层金。这类生物被认为是地衣类植物，能形成数平方米的地毯式群体，从环境中吸附金和铀，使它们沉淀在细胞内外。

据有关学者研究，该矿床中与干酪根伴生的金被认为是在缺氧环境和硫循环微生物群落的作用下从太古宙源岩中被风化出来的。进入河水中的金在腐植酸的保护下，以胶体形式被搬运到汇水冲积平原，那里有大量原核生物藻席，在蓝藻群落的局部小环境中所产生的氧，使金沉淀下来。现代原核生物能以其有机酸溶解金，或使金形成胶体悬浮液；以含氧蓝藻为主的现代生物藻席能使金沉淀或絮凝；在富金的现代沉积物中，Au可以呈硫的络合物或有机络合物形式存在。凡此种种均支持Mossman等(1985)的成矿模式。

据统计，兰德矿床中50%的金矿石均含有干酪根，因此干酪根和金的密切共生不仅是有机成矿作用的重要证据，而且已成为含金标志——黑色“向导”，可被用于指导矿山的开采与掘进。

3．铜、铅-锌层控矿床

密西西比河谷型铅锌矿床的有机成因说已有许多论文讨论，本章前文也有所介绍，这里不再赘述。有关超大型层控铜矿与有机质的关系的专论较少，这里仅作简介。

超大型铜矿床与有机质的关系是密切而又复杂的。如美国的白松矿床、德国的曼斯费尔德矿床和波兰的卢宾矿床，有机质含量高，矿石中Cu与$C_{有机}$呈正比。澳大利亚的芒特·艾萨和原苏联的德哲兹甘铜矿床的矿石中，$C_{有机}$可达0.8%～1.0%，表明铜的富集与有机质有着密切关系。超大型铜矿床的另一共同特点是，氧化与还原两个截然不同的地球化学相紧密伴生，富矿体产在紧靠红层一侧的浅色层中。铜矿物分带从红层到浅色层依次为贫硫化物带(赤铁矿带)→辉铜矿带→斑铜矿带→黄铜矿带→黄铁矿带。上述情况与笔者(杨蔚华等，1984)所提出的“改造浅色层”及其中的矿物分带很相似。推测在上述超大型铜矿的成矿过程中，围岩或下伏地层中干酪根热降解的CH_4、H_2S，以及CH_4热化学还原硫酸盐产生的H_2S等，对形成铜铁硫化物是极重要的。

第四节　生物与有机质成矿机理的讨论

一、生物成矿机理

生物成矿机理在本章第二节中已有了一定的阐述和讨论，因篇幅所限，这里不再讨论。下面仅就笔者(杨蔚华等，1988)已提出过的有机质对层控矿床的成矿作用，作进一步的讨论。

二、有机质成矿机理

1．黑色矿源岩的形成与成矿元素的排出

据测定，海水悬浮态$C_{有机}$含量比生物量最大的表层水的仍高10倍以上。悬浮态有机质吸附或络合微量元素后与粘土质共沉淀在海底，当海底为还原环境时，金属才不因有机质

被分解而重返水体。因此，悬浮态有机质与金属结合并在海底沉淀虽然是经常发生的事件，但能保存下来，形成黑色矿源岩的却为数不多。

保存在海底的富有机质的沉积物，在成岩早期从有机质中菌解出大量腐植酸、CO_2 和其他有机酸。它们促使造岩矿物分解，使 Ca、Mg、K、Na 和 Si 等进入沉积物的水相中；Mn、Fe、Ba、Al 等在还原性富有机酸的环境中活动性大，进入底积物水相中。在成岩压实脱水时这两类元素又进入上覆水体中。这样使 Cu、Pb、Zn、Co、Ni、V、Hg、Sb、As、Ag 和 Au 等初步富集，形成黑色矿源岩。有关早寒武世黑色岩系微量元素丰度已有许多报道，这里仅将震旦系—寒武系黑色岩系中的成矿元素丰度综合于表 13-9 中。

表 13-9　震旦系—寒武系黑色岩系中成矿元素含量平均值(10^{-6})

元素＼地区	龙　水	高　凤	荼　洞[①]	三都-丹寨	拉尔玛[②]	
					碳质板岩	硅　岩
Au(10^{-9})	36.3	23.0	16.0	11.28	17.8	14.7
Ag	1.45	1.87	2.74	1.42	15.3	1.73
Cu	128.8	30.86	26.26	—	37.9	133
Pb	113.2	79.9	221.87	—	—	—
Zn	406.6	140.5	183.07	—	75	116
As	114.9	6.31	40.6	37.0	42.6	125
Sb	6.6	0.92	—	1.21	30.4	14
Hg	0.45	0.14	—	2.24	4.3	14.7

①张恒兴，1988，广西贺县东部地区地层中金成矿条件及规律；②高计元等，1991，西秦岭南亚带碳硅泥岩型金矿成矿区域特征及找矿远景。

按照成矿元素与有机质的亲和能力，与该黑色矿源岩有关的矿床可分为两类：①与有机质亲和力强的元素，如 Ni、Mo、V 和 U 所形成的矿床，就赋存于这套黑色矿源岩内，像自生自储的油田一样；②与有机质亲和力弱的元素，如 Pb、Zn、Hg、Sb 所形成的矿床，与该矿源岩在空间上有一定的距离(图 13-6)，在时间上可晚数亿年。Au、Ag 处于中间状态，既可在该矿源岩内成矿，也可在上覆碳酸盐岩中成矿。

经过压实作用和加里东运动，该矿源岩已变得致密，渗透性变小，那么如何能放出成矿元素？按照 CH_4-微裂隙排烃模型，金属元素也能被排出。该黑色矿源岩也是良好的油源岩，其干酪根主要为Ⅰ型。当干酪根埋藏深度为 3000～4000m、地温高于 100℃时，热降解出大量 CH_4。CH_4 在孔隙中形成大量气泡，它堵塞通道，使孔隙流体压力增大。当孔隙压力大于周围静水压力 1.42～2.4 倍时，便超过岩石力学强度，就会产生微裂隙，让流体从微裂隙中流出。流体排出压力下降，裂隙闭合；压力再次升高，裂隙再次启开，流体再次排出。在微裂隙的启开、闭合重复持续过程中，含矿溶液不连续地从矿源岩中排出(图 13-7)。在碳质或含石墨板岩和泥板岩地层中，该作用很明显。

2．有机质热降解物与储矿浅色层的形成

有机质演化到以热降解为主的阶段时，从干酪根中降解出烃类、胶质、沥青质和 CH_4、CO_2、H_2S、H_2等，它们沿微裂隙或断层向上运移，进入透水层后，在构造或地层圈闭处还原

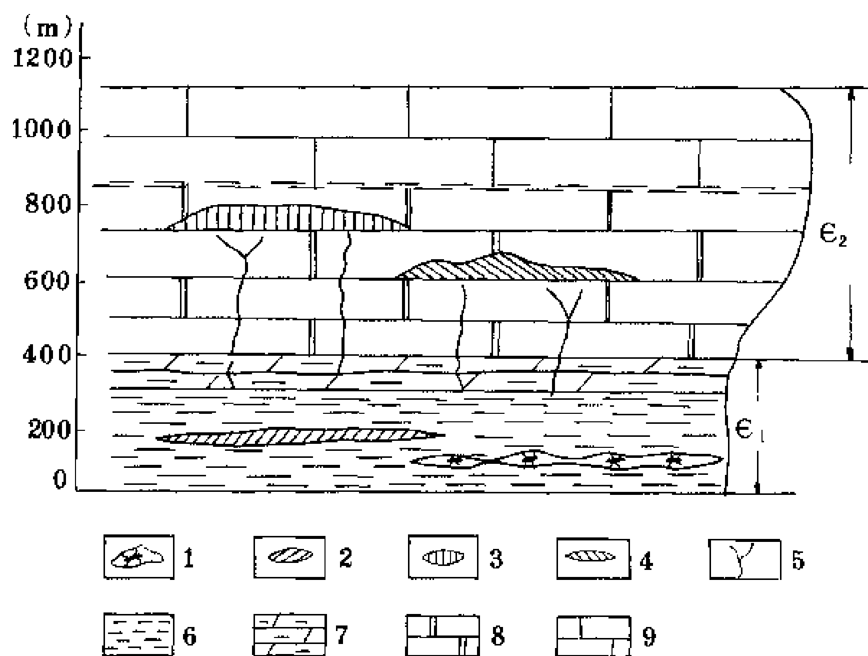


图 13-6　我国南方与有机质亲和力有关的元素的成矿示意图

1—铀矿床；2—Ni-Mo、V 矿床；3—Hg-Sb 矿床；4—Pb-Zn 矿床；5—裂隙；6—黑色页岩；7—薄层泥灰岩；8—块状白云岩；9—块状灰岩。ϵ_1—下寒武统；ϵ_2—中寒武统

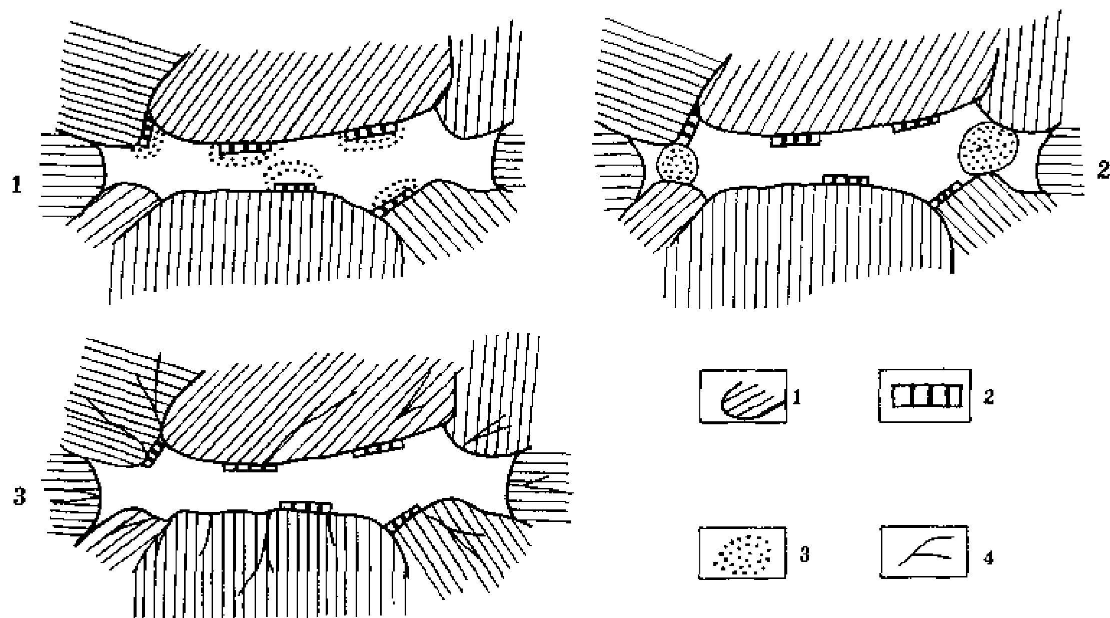


图 13-7　CH_4、微裂隙产生过程示意图

1—粘土颗粒；2—干酪根；3—热降解 CH_4 气；4—微裂隙

Fe^{3+} 为 Fe^{2+}，使紫色层局部变为浅色层，并成为储矿层。这类浅色层是成岩后由改造作用形成的（杨蔚华等，1983），主要分布在背斜部位或断层两侧，其边缘呈云雾状、港湾状；$C_{有机}$ 含量低而均一，有沥青颗粒和细脉。

桂北保安下泥盆统砾岩型富铅矿床的储矿层属于改造浅色层。

3．石油天然气对金属元素的迁移与沉淀的影响

前文已谈到石油除能搬运 V、Ni、Co 之外还能搬运 Cu 和 Au，这里仅讨论烃类作为 Hg、Sb、Ni、V 等元素的搬运剂、吸附剂和还原剂所形成的矿床。

（1）由原油（伴生卤水）搬运、吸附和还原所形成的矿床　据研究（涂修元，1985），生油岩中 Hg 含量与干酪根的热演化程度有一定关系，在"液体窗"阶段 Hg 含量最高。因此，Hg 与液态烃结合共同运移到构造有利部位聚集，由卤水从地层中萃取的 Hg、Sb 也被运移到该部位。在含 Hg、Sb 的卤水与原油接触期间，由于吸附-扩散效应，使 Hg、Sb 向原油中富集。当石油转化为沥青时，Hg、Sb 可能与从石油中分解的硫结合，形成与沥青共生的硫化物。

我国铜仁-凤凰汞矿带中的汞矿床可能是按上述机理形成的，其特征是：①辰砂与大量碳沥青共生，碳沥青的 $\delta^{13}C$ 值为 $-25‰\sim-27‰$，与下伏黑色矿源岩的接近（$\delta^{13}C$ 值为 $-28.1‰\sim-28.6‰$）；②万山汞矿的辰砂和辉锑矿的 $\delta^{14}S$ 值为 $14.1‰\sim26.7‰$，均值为 20.6‰，务川汞矿辰砂的 $\delta^{34}S$ 均值为 17.5‰，这两个均值很接近寒武系原油的 $\delta^{34}S$ 值（18‰）；③辰砂中常含 0.03%～0.14% 的 $C_{有机}$；④用碳沥青 R° 值换算的受热温度与流体包裹体的均一温度基本一致，最高约为 185℃，表明碳沥青与辰砂的形成温度相同；⑤液态包裹体的盐度为 17%～26%，流体为 Ca-Na-F-S 型，可能代表由硫化物改造过的油田卤水。

（2）由原油富集的镍钒矿床　Ni 和 V 是亲沥青质的元素，如原苏联波士坎原油中 Ni、V 含量分别为 233×10^{-6} 和 1264×10^{-6}，而 99% 的 Ni、V 赋存于原油沥青质中。在我国湘鄂早寒武世黑色矿源岩中的似层状或脉状碳沥青中，V_2O_5 达 1%，比矿源岩的 0.65% 提高近一倍。由于 Ni、V 主要富集在原油沥青质中，不能运移很远，因而常在矿源岩附近成矿。如广西上林富 Ni、V 沥青矿就赋存在中泥盆统的黑色泥岩中，沥青中含 0.49% 的 V 和 0.17% 的 Ni（刘德汉、林茂福，1983）。

（3）与天然气（煤成气）共运移和被天然气还原所形成的汞矿床　天然气，尤其是煤成气中 Hg 含量很高（表 13-10），比火山气中的最高含量（$0.75\times10^{3}\sim1.8\times10^{3}ng/m^{3}$）高几倍甚至一个数量级，表明 Hg 与天然气有可能紧密共生和共同运移，并形成矿床。我国公馆汞矿床的形成可能与天然气有关，其根据是：①矿床赋存在中泥盆统透水性白云岩中，下伏有新元古界、上震旦统、下寒武系和下志留统的高碳质地层，而在黔东北和秦岭的这类高碳地层中，Hg 含量平均为 $2.2\times10^{-6}\sim14.7\times10^{-6}$，是地壳丰度的数十倍到 200 多倍；②矿床中无宏观沥青，但流体包裹体中却富含 CH_4、N_2、H_2 和 CO_2（表 13-11）；③对辰砂中有机包裹体进行的 Rock-Eval 分析，获 $\frac{S_1}{S_1+S_2}\times100=34.78\sim35.71$（$t_{max}=490\sim495$℃），属液态烃；④辰砂的 $\delta^{34}S$ 值分布很均一，均值为 8.54‰，标准差为 0.71，表明硫源均一；⑤气体组成很像煤成气。

（4）有机质吸附与成矿　湘中铀矿床赋存在中一新生代陆相红盆地浅色层中，有机质有凝胶化基质（呈细分散状、细线状）、树枝状木煤和滚圆状或碎屑状丝炭等。干酪根 H/C 原子比值为 0.76～0.81，属亮褐煤到次烟煤。木煤具清晰或模糊的植物细胞结构。$C_{有机}$ 与 U

表 13-10 天然气中 Hg 的浓度（ng/m^3）

地区	天然气中 Hg 浓度	备注
中国四川盆地	$0.148\times10^3\sim3.92\times10^3$，均值 0.735×10^3	70 件不同时代的天然气样品
四川中坝	10×10^3	煤成气
淮南	$>30.96\times10^3$	煤成气
荷兰 Gronigen	180×10^3	气田天然气
意大利汞矿区附近	Hg 具商业品位	

表 13-11 公馆汞锑矿床流体包裹体气体成分（10^{-6}）①

项目 \ 样品号及矿物	N_{55}-F_{36}（方解石）	N_{55}-F_{46}（石英）	N_{50}-F_{38}（辉锑矿）
H_2	698	523	19
N_2	2990	16300	5090
CH_4	349	2290	1850
CO_2	44800	81700	74000

① 丁抗，1986，陕西公馆地区汞锑矿床地球化学研究。

呈强的正相关性，$r=0.79\sim0.90$，乳胶照片表明大部分铀以吸附态聚集在有机颗粒中。后期改造和干酪根热降解物所造成的微环境，使部分吸附态铀转变为沥青铀矿，填充在褐煤植物胞腔中和凝胶化基质的裂隙中，或交代干酪根颗粒的边缘❶。

（5）*高盐度含矿溶液与干酪根热降解物反应的成因联系* 干酪根热降解生成大量 CH_4 和 CO_2，如生成每吨无烟煤平均放出多于 700kg 的 H_2O、500kg 以上的 CO_2 和 200kg 以上的 CH_4（格里戈里也夫，1959）。在较高温度下 CO_2 能带走大量水气，使溶液盐度增高。同时在 CO_2 参与下长石和碳酸盐矿物被分解，使碱金属和碱土金属进入溶液，形成盐水或卤水。

据统计，在各地质时代的油田卤水中，硫酸盐最高浓度达 1700～8400mg/L，均值为 280～1170mg/L。当温度高于 80℃ 时，CH_4 还原硫酸盐，形成 H_2S，它易溶于水，尤其在碳酸盐岩储层水中 H_2S 浓度很高，如我国川南嘉陵江统气层水中 H_2S 高达 7512mg/L。另一方面，与有机质热降解物反应有成因联系的盐水或卤水，含较高的 CO_2 和有机酸，后者有分解造岩矿物、萃取成矿元素和为成矿流体打开通道的能力，使成矿流体流往构造有利部位成矿。

（6）*有机质放热反应为成矿提供部分热能* 据计算（格里戈里也夫，1959）：①有机质每脱去 1 摩尔 H_2O 放出约 60.28×10^3J 热量；②脱去每摩尔 CO_2 放出约 31.81×10^3J 热量；③脱去每摩尔 CH_4 放出约 12.56×10^3J 热量；④反应 $CH_4+CaSO_4\longrightarrow H_2O+CaCO_3+H_2O$ 可生成 76.60×10^3J 热量。Bush 也曾指出板块内部的热能主要来自放热化学反应，特别是易溶硫酸盐氧化有机质的反应。这种反应在层控矿床中是明显的，如大厂礁灰岩硫化物矿石中碳沥青 R_m^o 为 6.45%，而无矿化的礁灰岩碳沥青 R_m^o 为 4.45%，比前者低 2%。广西武宣中泥盆统多金属硫化物矿脉旁沥青的 R_m^o 为 4.95%，估算的受热温度约为 220℃，同层重晶石脉旁沥青 R_m^o 为 3.64%，受热温度约为 190℃，两者相差约 30℃。两例说明金属成矿点的局部温度较高，其热能可能来自有机质与硫酸盐还原的放热反应。

❶ 杨蔚华，1965，某砂岩型铀矿床中铀钼存在形式及其成因。

第十四章　剪切带与成矿作用

第一节　引　言

剪切带作为一种重要的构造变形方式广泛发育于各种构造环境中。许多矿床直接产在剪切带中，或明显地受到与剪切带有关的次级构造的控制。表现最突出的是太古宙的金矿床。据统计，世界上约60%的金产量来自太古宙地壳，其中约18%来自明显受剪切带控制的脉型金矿，另外约40%来自南非Witwatersrand盆地的古砂矿，而这些古砂金矿床的原生矿也可能是受剪切带控制的脉金矿床（Roberts，1987）。太古宙之后的许多金矿床，如北美西部中生代金矿，也与剪切带有关。除金矿化外，与剪切带有关的矿床还有银、铜、铅、锌、钨、锡、钼、铀、萤石等。中国的许多金矿床，如粤西、胶东、海南、丹东等地，都与剪切带密切有关。研究剪切带与成矿作用的关系，对于进一步弄清有关矿产的区域性分布规律、矿床定位的控制因素、矿体的产状以及隐伏矿床的预测有实际的意义。

剪切带对矿床（特别是金矿床）的控制早已被人们观察到。但是，早期的研究未能解释这种控制的机理以及剪切带中矿脉与矿脉之间的几何关系与剪切带变形过程的内在联系。最近十几年来，对金矿床的兴趣与对剪切带的研究巧合地重新兴起，二者起了相互促进的作用，大大提高了对剪切带控矿机理的认识。剪切带不再被简单地认为仅仅是成矿热液运移的通道和矿质沉淀的场所，而是成矿动力学过程的一个有机组成部分。剪切带的产生、发展和演化与成矿流体的来源、迁移和沉淀有着密切的关系，这种关系决定了什么样的剪切带有矿，什么样的剪切带无矿，以及在矿化剪切带中什么构造部位有矿，什么构造部位无矿，尽管这些复杂的关系目前还远未澄清。但是，现有的研究结果（如Sibson，1987；Sibson et al.，1988；Kerrich et al.，1987；Kerrich，1989a）已朝这些问题的解决迈进了一步。此外，作为剪切带成矿作用介质的流体本身的地球化学性质及流体包裹体的研究受到越来越多的重视，并朝着与剪切带构造演化过程相结合的方向发展（Guha et al.，1983；Robert and Kelly，1987）。现有的研究结果表明，作为矿质沉淀主要机制之一的成矿流体物理化学性质变化，特别是流体相分离（Robert and Kelly，1987；Spooner et al.，1987；Guha et al，1991；Lu，1988；卢焕章，1991），与剪切带的构造演化造成的流体压力变化密切相关（Sibson，1987；Sibson et al.，1988）。

本章是对近年来剪切带与成矿作用研究的一个初步总结。由于大部分剪切带与成矿作用的文献是关于金矿床，尤其是太古宙绿岩带的金矿床的，因此本章的重点也放在剪切带与金的成矿作用方面。但是，剪切带对成矿的控制作用的基本原理，对其他种类的矿床也是适用的（Bursnall，1989）。本章的实例主要来自作者比较熟悉并作过一些研究的加拿大太古宙Abitibi绿岩带（卢焕章，1991；Guha et al.，1991；Lu et al.，1990、1991）。这个绿岩带是加拿大也是世界上的主要金产区之一，其金产量占加拿大的40%（Robert，1990a）。该绿岩带的面积近100000km^2，其金矿绝大部分受剪切带控制，总储量（包括已

开采部分）超过5000t（Robert，1990a），这还不包括含于块状硫化物矿床中的金，比澳大利亚Norseman-Wiluna绿岩带1840t的金储量（Groves and Phillips，1987）大得多。此外，本章也包括部分中国的金矿床的例子，其中本章作者做过部分的工作（Lu，1988；Fang et al.，1989；卢焕章，1991）。

本章第二节是对剪切带的分类、特征及力学性质的总结。第三节将讨论剪切带与成矿作用的空间、时间关系及矿化特征，并在此基础上讨论剪切带的形成、演化与成矿热液的活动及矿床定位的动力学关系。第四节讨论剪切带中成矿流体的特征，包括微量元素、稳定同位素及流体包裹体特征，这些地球化学特征是探讨成矿流体来源、迁移与沉淀的重要依据，是研究剪切带控矿作用的一个重要方面。最后一节对剪切带的控矿机理进行总结，并举例说明剪切带控矿模式在找矿上的应用。

第二节　剪切带的特征及力学机制

剪切带是指由剪切应力产生的、由一系列变形岩石及构造破裂面组成的狭长的板状构造变形带，其长宽比一般大于5:1（Ramsay and Huber，1987），其规模没有明确限定。剪切带（shear zone）一词的使用范围曾经有所争议。一些作者（如Hobbs et al.，1976）将剪切带一词限用于"高度韧性的剪切应变"范围内，以便区别于一般意义上的断层。但是，自从Ramsay（1980）提出将剪切带划分为脆性、脆-韧性及韧性三种类型后，大多数作者已不再将剪切带一词限于韧性剪切应变，尽管目前研究最多的仍然是脆-韧性及韧性剪切带。

根据Ramsay（1980）的分类，脆性剪切指的是剪切面（一个不连续面）两侧岩石没有发生连续的变形（图14-1a）；韧性剪切指的是剪切带内的岩石受到连续的变形（一般是通过岩石中矿物颗粒间的滑动及晶格错位来实现），而不存在露天规模的不连续面（图14-1c）；脆-韧性剪切则介于上述二者之间（图14-1b）。不同类型剪切带的划分不是绝对的，

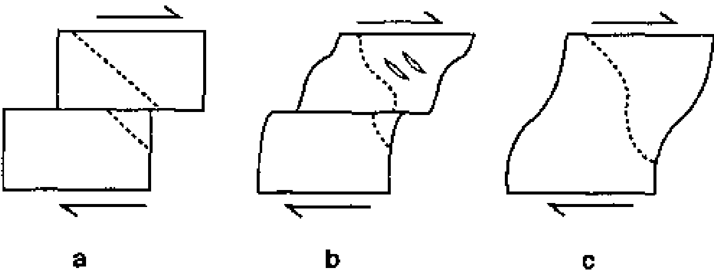


图14-1　剪切类型的划分

（据Ramsay，1980）

a—脆性剪切；b—脆-韧性剪切；c—韧性剪切

而是相对于一定的观察尺度及剪切带发展过程中某一时间和空间而言的。许多在宏观上表现为韧性剪切的剪切带，包含大量的微裂隙（在手标本上看不出来），这些微裂隙显然是脆性变形的结果（Bursnall，1989）。脆-韧性剪切带的脆性变形和韧性变形在时间上可能是不同的，对许多剪切带的构造分析表明，剪切带的发展过程中存在脆性剪切和韧性剪切

的多次交替（Robert and Brown，1986a；Sibson，1989）。许多脆-韧性及韧性剪切带可能是浅部的脆性剪切带在深部的延续（Ramsay，1980）。一般来说，在地壳深部较高的温压条件下易于形成韧性剪切带，而在地壳浅部较低的温压条件下易于形成脆韧性剪切带（Sibson，1977、1989）。由此可见，不同类型的剪切带之间是有一定的联系的。根据我国有关金矿地质的文献，我国学者倾向于将剪切带一词限于“韧性剪切带”，但是，根据加拿大 Abitibi 绿岩带的情况，绝大部分金矿床并非与韧性剪切带有关，而是与脆-韧性剪切带有关。

剪切带内的岩石类型比较复杂，取决于原岩成分、应变率及其他环境条件（如温度、压力）。脆性剪切带内主要发育断层角砾岩（fault breccia）、压碎角砾岩（crush breccia）、碎裂岩（cataclastite）及断层泥（fault gouge）等，这些岩石的共同特点是没有发生明显的片理化。韧性剪切带主要发育糜棱岩系列岩石，包括初糜棱岩（protomylonite）、糜棱岩（mylonite）、千枚糜棱岩（phyllonite）、超糜棱岩（ultramylonite）等。脆-韧性剪切带则发育片岩及糜棱岩系列岩石，并以强烈的片理化为特征（Roberts，1987；Bursnall，1989；Hodgson，1989）。脆-韧性剪切带内的片岩与区域变质作用形成的片岩没有什么区别，只是前者限于剪切带内，整体呈长条状分布（Poulsen 和 Robert，1989）。

剪切带内的组构特征因剪切带的类型而异。在韧性剪切带中，最发育的组构是一组与剪切带边界平行的剪切面，称为 C 剪切（源于法语 ciscaillement，意为剪切）或 D 剪切（displacement），通常表现为一系列的糜棱岩化带（图 14-2）。在脆-韧性剪切带中，最发育的组构是代表压扁面的片理，称为 S 组构（图 14-2），其方向在剪切带边部与剪切带呈 45°交角，指向对盘运动方向，在剪切带中部则与剪切带近于平行（Ramsay 和 Graham，1970；图 14-2），它们是在剪切作用派生的挤压应力作用下由压扁作用、压溶作用、重结晶作用及矿物颗粒的旋转作用而形成的（Hodgson，1989）。C 面和 S 面组构可以共存于同一剪切带中，二者的关系随着剪切带的发展而变化。在剪切作用的开始阶段，C 面与 S 面的夹角约 45°，随着变形程度的逐渐增高，S 面逐渐往 C 面靠拢，当变形程度特别高时（如超糜棱岩化阶段），S 面与 C 面近于平行（Murphy，1989；照片 14-1A）。在脆性及脆-韧性剪切带中，还发育一系列由剪切作用派生的剪切裂隙和张裂隙，包括低角度吕德尔剪切面（R）、高角度吕德尔剪切面（R′）、压力剪切面（P）及张裂面（E），如图 14-2 所示。R、R′与剪切带的夹角分别为 15°和 75°（都指向本盘运动方向），与最大主应力的夹角为 30°，它们是在脆性及脆-韧性（偏脆性）变形时形成的一对共轭剪切面（图 14-2）。P 剪切面脆-韧性（偏韧性）变形时形成的一对共轭剪切面中的一个剪切面，与剪切带的夹角约 15°（指向对盘运动方向），与最大主应力的夹角为 60°（图 14-2）。如果同一剪切带中既有 R、R′剪切面，又有 P 剪切面，一般来说 P 剪切面的形成较晚。当剪切带的规模很大时，它所派生的次级剪切构造可以不是一个简单的剪切面，而是一个剪切带。例如，Abitibi 绿岩带南部的 Sigma 金矿床控制矿体产出的剪切带是区域性的 Kirkland Lake-Cadillac 剪切带（一级）派生的第三级剪切带（Robert，1990a），相对于二级剪切带来说，它们可能属于低角度吕德尔剪切（R）（参见图 14-6）。剪切带的所有次级剪切面中，除 R′外，其余(R、P、C)剪切面的剪切方向与主剪切带的剪切方向相同(图 14-2)，这是区分剪切带的次级构造(特别是 R 与 P)和同级共轭剪切带(剪切方向相反)的重要依据之一(Hodgson，1989)。张裂面(E)与 S 组构垂直(图 14-2)，与剪切带的锐角指向本盘运动方向。

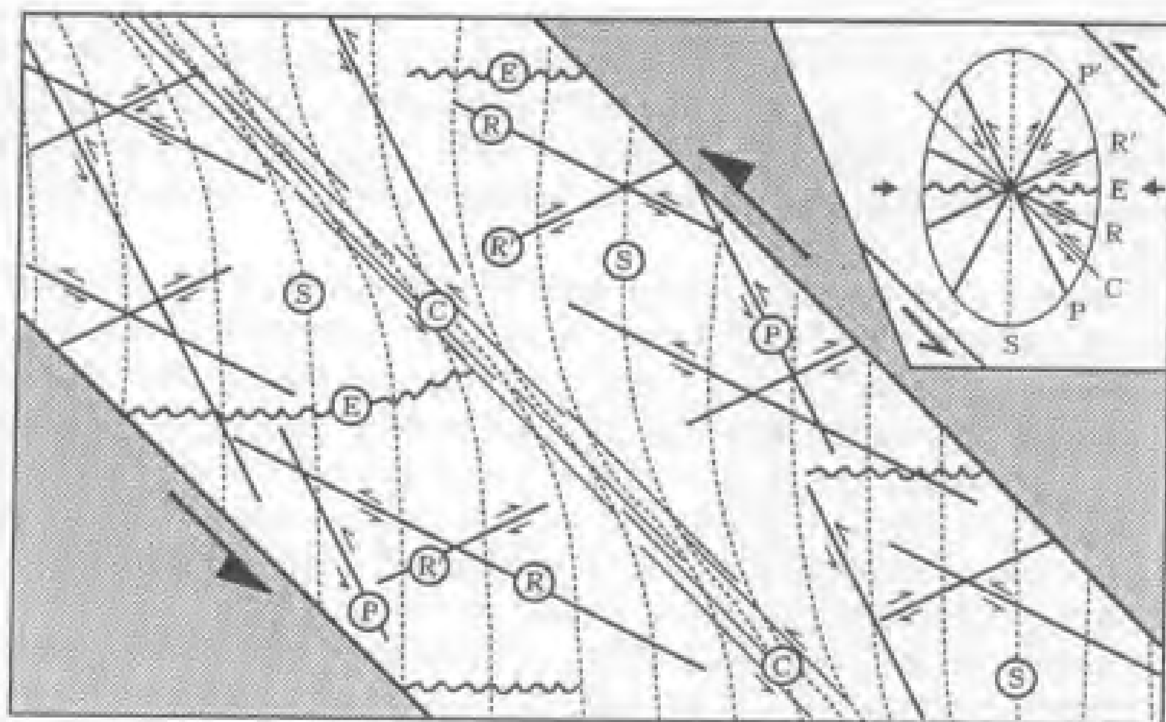


图 14-2 剪切带内部构造综合示意图

（并非所有构造同时发育，见正文）

R—低角度吕德尔剪切；R'—高角度吕德尔剪切；P—压力剪切；C—中心剪切；E—张性裂隙；S—压扁面

大多数剪切带（特别是韧性及脆-韧性剪切带）为简单剪切（simple shear），但也多少包括一些纯剪切（pure shear）的成分（Bursnall，1989）。当两组共轭剪切带同时发育，且二者的位移量相等时，则属于纯剪切；如果二者的发育程度不一样，即其中一个方向的剪切带明显地比另一方向的更发育，且位移不等，那么简单剪切带作用是主要的，尽管纯剪切作用仍然存在，尤其是在两组剪切带的交汇部位（Hodgson，1989）。对于韧性及脆-韧性共轭剪切带来说，共轭角的钝角平分线为最大主应力方向（Ramsay，1980）。在三维空间，纯剪切作用可以形成四组剪切带，即两对共轭剪切带（Hodgson，1989；Daigneault 和 Archambault，1990）。

剪切带形成的构造环境有压性的，也有张性的。压性构造环境（如板块俯冲带、陆-陆碰撞带）下形成的剪切带主要表现为逆向剪切、水平剪切及二者的结合。这些剪切带一般为简单剪切，但也可以包含一些纯剪切（Roberts，1987；Hodgson，1989）。张性构造环境包括陆内裂谷、弧内裂谷以及基底隆起区等（Murphy，1989）。在这种环境下形成的剪切带通常表现为正向剪切；剪切作用可以是纯剪切（由对称的水平拉张作用所产生），也可以是简单剪切（如由低角度滑脱作用产生，Wernicke 和 Burchfiel，1982），多数情况是二者兼而有之但以简单剪切为主。有些剪切带有很长的发展史，早期处于张性环境，晚期变为压性环境，如加拿大 Abitibi 绿岩带南部的 Destor-Porcupine 及 Kirkland Lake-Cadillac 构造带在绿岩带发展早期表现为正向运动的生长断层（Dimroth，1982；Jensen，1985），处于张性构造环境，而晚期（Kenoran 造山运动）则主要表现为逆向运动的剪切

带，属压性构造环境（Archamhault，1985）。

第三节 剪切带与成矿作用的关系

一、剪切带与成矿作用的空间关系

1．区域性剪切带与矿床的分布

区域性剪切带是延伸几十到几百公里，宽几百到几十米的区域性剪切构造变形带（Osmani et al.，1989；Hubert 和 Marquis，1989）。区域性剪切带往往不是一条均匀的变形带，而是由一系列网状的高变形区和被包围在高变形带内的呈菱形的低变形区组成。它们往往发育在大地构造单元边界（如板块俯冲带、地体缝合带、裂谷边界等）或沿区域性的岩性单位（如片麻岩体与绿岩带的火山-沉积岩体）的边界发育。

区域性剪切带对金矿床分布的控制是十分显著的。Kerrich（1989a）认为，区域性剪切带是太古宙金矿床的第一控制因素，其重要性高于其他与金的成矿作用可能有关的因素（如岩浆侵入作用、变质作用、地幔去气作用等等）。这在 Abitibi 绿岩带表现得很清楚。该绿岩带内的金矿床，绝大部分产在 Kirkland Lake-Cadillac 和 Destor-Porcupine-Duparquet 两条区域性剪切带上及其附近（图 14-3）。尽管不同的金矿床的主岩不同，但是，几乎所有矿床都受到区域性剪切带或其派生的低级（二级、三级）剪切带的直接控制。后一种情况更为普遍，也就是说，矿床不是直接产在区域主剪切带上，而是在离主剪切带不远的次级或更低级的剪切带中，并往往在主剪切带的上盘。这种现象在 Abitibi 绿岩带的 Timmins、Kirkland Lake 等金矿区（Kerrich，1983、1989a；Colvine et al.，1988；Hodgson 和 Troop，1988）及澳大利亚的 Yilgarn 地块（Groves et al.，1987、1988）普遍见到。我国胶东半岛金矿区也显示这种特征，该地区的金矿主要受北东向剪切带控制，而这些剪切带是区域性的郯城-庐江深断裂带的次级或更低级的构造。东北地区（Yiao，1989）及粤西云开大山地区的金矿床分布也有类似特征。金矿床直接产在区域性主剪切带上的例子在加拿大安大略省西北部的 Red Lake 地区颇为典型。该地区的所有金矿床及大部分金矿点都产在区域性主剪切带上（图 14-4），这些剪切带呈网状分布，可能属共轭关系，尽管规模不大，但是属于区域性的一级构造，而不属于某个主剪切带的次级构造（Andrews et al.，1986）。

区域性剪切带对金矿床控制的另一特征是，金矿床并不是沿着剪切带均匀地分布，而倾向于聚集在其中的几个区段，如 Abitibi 绿岩带南部 Kirkland Lake-Cadillac 区域性剪切带上的 Rouyan-Noranda 地区、Malartic 地区。这除了可能与成矿物质来源的区域性有关外，还可能与剪切带本身的不均匀性有关，如剪切带拐弯处的扩容带、两条剪切带或主剪切带与次级剪切带的交错部位等往往有利于成矿流体的活动（Hodgson 和 Troop，1988；Kerrich，1989a）。

2．剪切带的矿化类型、矿体产状及其与剪切带次级构造的关系

剪切带的矿化类型可以分为两大类，即脉状矿化和浸染状矿化。这两类矿化类型与剪切带的性质及温度、压力和岩性等条件有关。脆性变形程度较高的剪切带易于形成脉状矿体，而韧性变形程度较高的剪切带易于形成浸染状矿体。在相对较低的温度、压力条件下（如绿片岩相）形成的剪切带有利于脉状矿化，而在相对较高的温度、压力条件下（如角



图 14-3 加拿大 Abitibi 太古宙绿岩带金矿床分布情况及其与区域性剪切带的关系
(据 Roberts, 1987)

闪岩相）形成的剪切带有利于浸染状矿化（Murphy, 1989)。矿化类型还与剪切带所穿过的岩性有关，如 Abitibi 绿岩带 Timmins 地区的 Hollinger 金矿床，在玄武岩中为脉状矿化，而沿走向到了遭强烈淋滤的碳酸盐化玄武岩中时，则变为浸染状的交代型矿化(Jones, 1948)。

脉状矿化与浸染状矿化在空间上有一定的关系。在水平方向上，大多数脉状矿体两侧发育从脉壁往外由强变弱的蚀变带（alteration envelopes)，蚀变带里就可以有浸染状的矿化，两者矿化时间大致相同（Robert 和 Brown, 1986a)，即属于同一成矿热液体系在不同构造条件下的不同矿化形式。在垂直方向上，脉状矿化一般发育在剪切带的上部，而浸染状矿化发育在剪切带的下部。Colvine et al. (1988) 根据加拿大（特别是安大略省）剪切带金矿床的大量实例，构筑了一个理想的剪切带型金矿床垂直分带图（图 14-5)。在剪切带的最上部，变形方式以脆性变形为主，矿化类型以细脉状矿化为主，并发育有动力成

$\delta^{18}O$(‰)

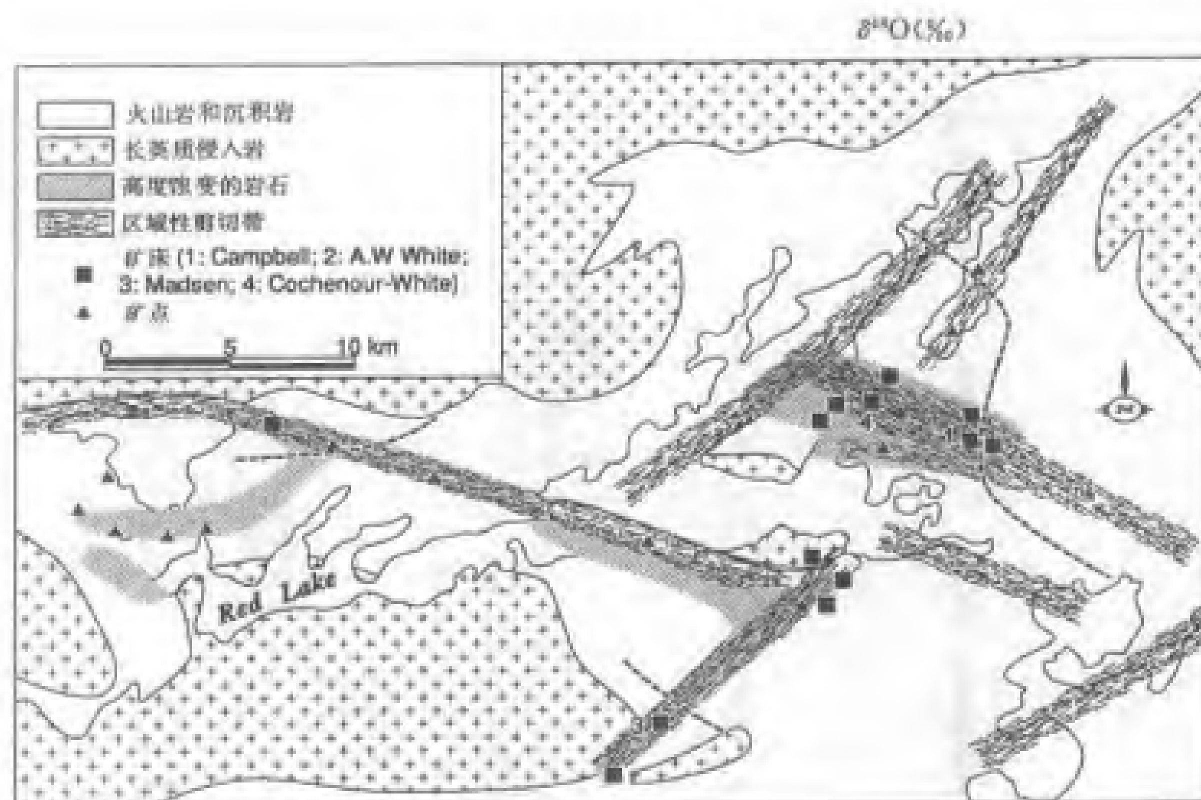


图 14-4 加拿大 Red Lake 地区太古宇中金矿及矿化点与剪切带的关系
(据 Andrews et al., 1986)

因角砾岩和有关的渗透性蚀变 (pervasive alteration)。在剪切带的中部，构造变形以脆-韧性变形为主，矿化类型以大脉状矿化为主，局部有交代型矿化。在剪切带的下部，构造变形以韧性变形为主，矿化类型以浸染状矿化为主，也有细脉状矿化。尽管这个理想的垂直分带模式目前尚未在一个矿床内完整地出现，但许多矿床显示出一定的变化趋势，反映了这个理想分带模式的一部分 (Colvine et al., 1988)。Qiu 和 Wang (1989) 总结了我国胶东地区剪切带类型与金矿化类型的关系，认为脉状矿化（玲珑）和浸染状矿化（焦家）是剪切带不同深度的矿化表现，前者产在剪切带上部，后者产在剪切带下部，并预测玲珑型金矿的下面有焦家型金矿。应该注意的是，Colvine 等的垂直分带模式的最上部和最下部都发育蚀变作用和细脉状矿化，但是两者在变形特征（见上述）及矿化分带上有显著区别。最上部的矿化比较分散，最下部的矿化限于剪切带内（见图 14-5)。在同一深度上，脉状矿化与浸染状矿化互为消长关系：在以脉状矿化为主的地方，金绝大部分产在石英脉中；在以浸染状矿化为主的地方，石英脉只占很小一部分（石英细脉），金主要产在蚀变岩中，与浸染状的黄铁矿及毒砂等共生。总的来说，太古宙的金矿床以脉状矿化为主，脉体成分以石英为主，其次是钠长石和碳酸盐矿物（特别是铁白云石），还有电气石、绢云母及绿泥石。有时，电气石或碳酸盐矿物可以成为脉体的主要成分。不透明矿物所占比例通常小于 5%，其中以黄铁矿为主，其次是磁黄铁矿和毒砂，还可以有方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、辉钼矿、辉锑矿、碲化物以及白钨矿等。金通常产在石英的微裂隙中。脉体两侧的蚀变带的蚀变矿物主要是碳酸盐（特别是铁白云石）、石英、绿色云母、钠长石及黄铁

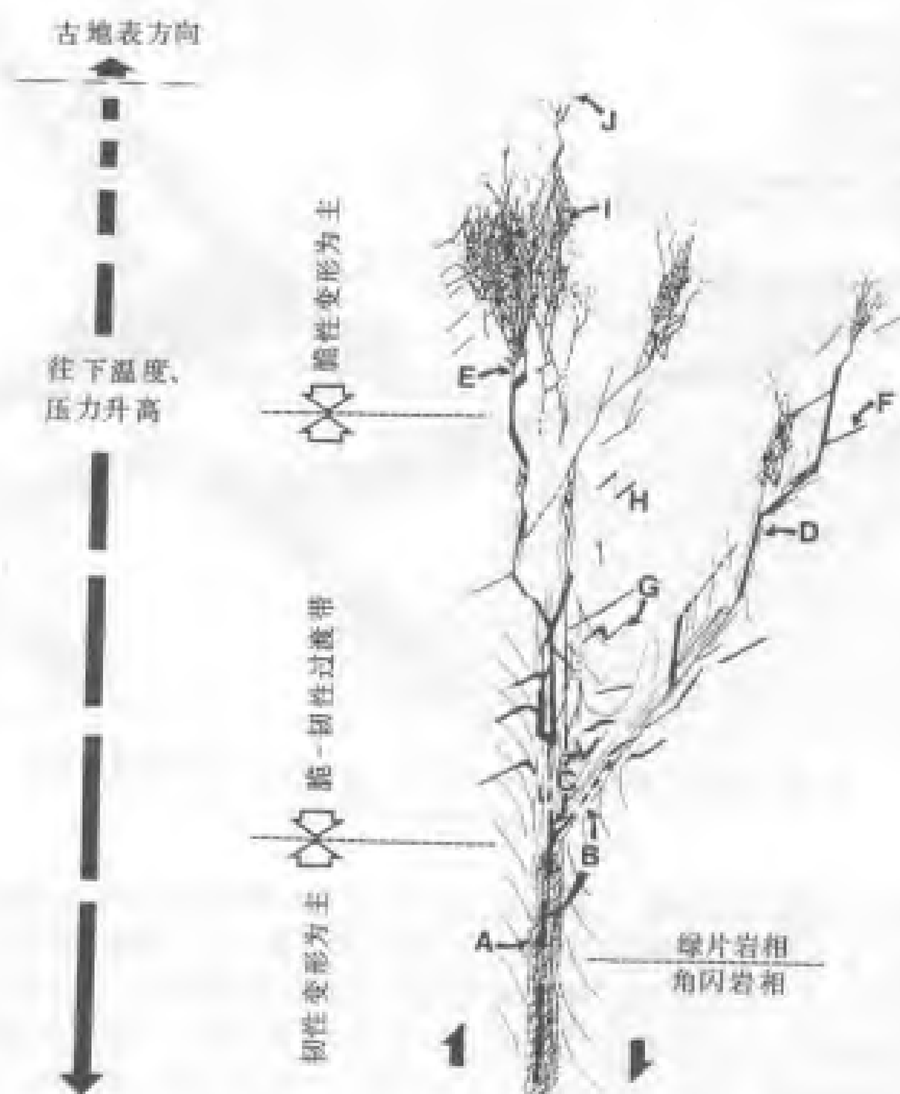


图 14-5　剪切带性质及矿化类型理想垂直分带图
(Colvine et al., 1988)
A—交代脉；B—布丁状矿脉；C—马鞍状脉；D—吕德尔剪切脉；E—“断矿”脉；F—未变形张性脉；
G—变形张性脉；H—高角度吕德尔剪切脉；I—角砾脉；J—弥漫性硅化

矿，有时可以出现大量的钾长石化及赤铁矿化。

脉状矿化的矿体产状受剪切带的次级构造控制，一般限于剪切带内，有时可以延伸到剪切带外的围岩中，如 Abitibi 绿岩带北部的 Norbeau 金矿（Dubé et al., 1989）和南部的 Sigma 金矿（Robert 和 Brown, 1986a）；产于张性裂隙中的矿脉可以延伸到离剪切带几十米的围岩中。控制矿脉产出的次级构造包括剪切面（C、P、R、R′）及张裂面（E）。不同次级构造所控制的矿体可以同时产出，也可以略有先后；早期充填的矿脉可以受到晚期剪切作用的改造。这些因素造成了各种各样的矿体分布图案。图 14-6 是几种比较常见的矿脉类型。对于太古宙绿岩带的金矿床来说，最重要的矿脉是沿C剪切面充填的“中心

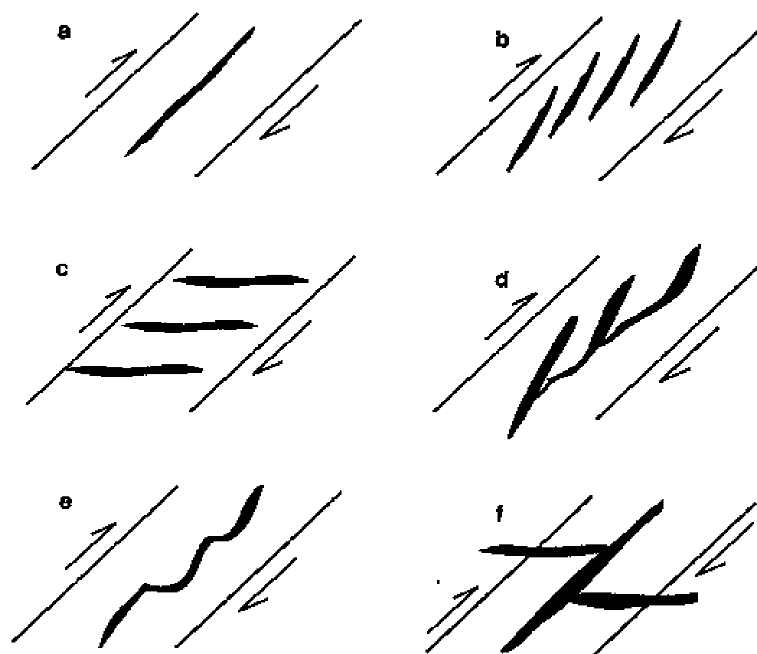


图 14-6 几种常见的矿脉类型及其与剪切带次级构造的对应关系
（据 Hodgson，1989 及 Robert 和 Brown，1986a，简化）
a—中心剪切脉（对应于 C 剪切面）；b—斜向剪切脉（对应于 P 剪切面）；c—张性脉（对应于张裂面 E）；
d—C 剪切脉与 P 剪切脉的复合；e—P 剪切脉与 E 张裂面的复合；f—中心脉与张性脉的复合

剪切脉”（图 14-6a）和沿 P 剪切面充填的“斜向剪切脉”（图 14-6b），其次是沿张裂隙充填的矿脉（Hodgson，1989）。斜向剪切脉往往不只一条，而是多条，彼此呈雁形排列。张性脉也经常呈雁形排列，有时受后期剪切作用影响呈 S 型。中心剪切脉一般只有一条，产在剪切带的中央。如果同一矿床发育大量彼此平行的剪切带，那么一系列中心剪切脉组合在一起，也可以呈雁行排列（如 Sigma 金矿，图 14-7）或呈扫帚状分布（如玲珑）。这些控制中心剪切脉的剪切带本身可能属于高一级剪切带派生的次级构造。如 Sigma 矿床的矿脉对于直接控矿的剪切带而言是 C 剪切脉，而对于更高一级的剪切带（即图 14-7 所示的南剪切带和北剪切带）来说则属于 R 剪切脉（Hodgson，1989）。不过，通常所称的 C 剪切脉、P 剪切脉、R 剪切脉等，是对于直接控制矿体产出的剪切带而言的，在野外或井下往往可以直接观察到这些矿脉与剪切脉的几何关系。控制太古宙金矿床的剪切带的一个显著特点是产状很陡，且为逆向剪切（Sibson et al.，1988），它们所派生的张裂面则很缓，这样，当中心剪切脉与张性脉同时产出时（图 14-6f），前者称为近直立脉（subvertical vein），后者称为近水平脉（subhorizontal vein 或 flat vein）。这个组合在剪切带型金矿床中很有代表性，以 Sigma 金矿最为典型（图 14-7），Norbeau 金矿也有类似特征。

如同区域性矿床分布不是沿着区域性剪切带均匀地分布一样，矿体在剪切带次级构造中的分布也是不均匀的，什么次级构造有矿，什么次级构造无矿，取决于成矿流体活动时这些次级构造所处的力学状态、扩张程度及流体压力等条件。即使是同一个次级构造，矿化的分布也是不均匀的，表现为矿脉的某些部分品位明显地高于其他部分，从而形成沿

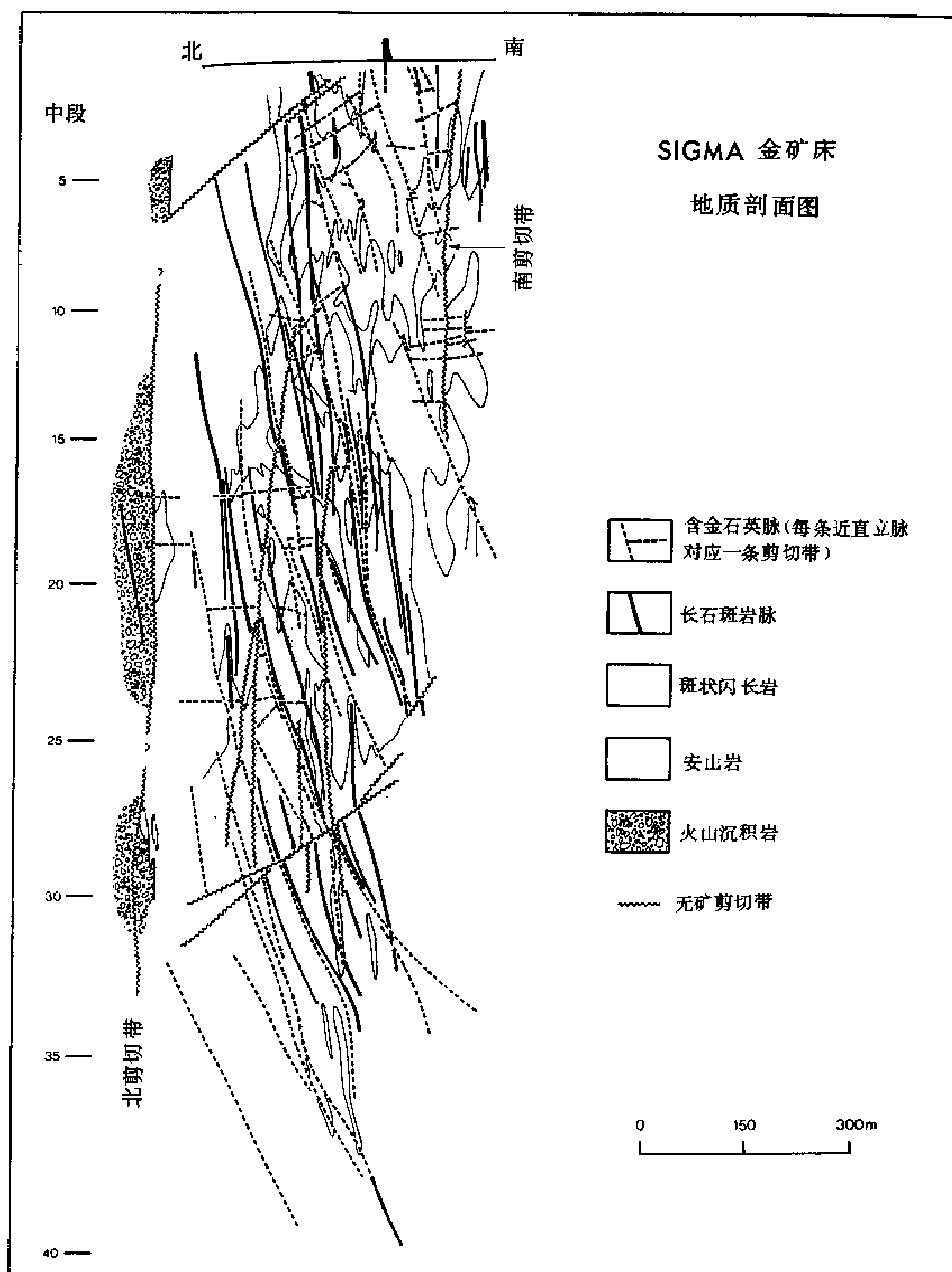


图 14-7 Abitibi 绿岩带 Sigma 金矿地质剖面图

(据 Robert et al., 1983)

一个方向延伸的管状富矿部（ore shoots）。这个富矿部往往位于两个次级构造的交线处，如两组共轭剪切面的交线（如加拿大 Yellowknife 地区的某些金矿床，Boyle，1961）、中心剪切脉与张性脉的交汇部（如 Sigma 金矿，Robert et al.，1983）、中心剪切脉与 S 组构交汇部（如加拿大 Saskatchewan Star Lake 地区的金矿，Poulsen et al.，1986）或次级剪切带与主剪切带的交汇部（如安大略省的 Cameron Lake 金矿，Melling et al.，1986）。

3．脉状矿体矿石结构构造与剪切带构造的关系

剪切脉（C、P、R、R′）一般具有成层（layering）构造特征，表现为矿石的结构和/或成分从脉壁往中心成层地变化，反映了剪切裂隙的多次张开和矿脉的多次充填。剪切脉的成层构造也可能是已张开的裂隙被矿液逐渐充填的结果（Hodgson，1989）。脉体中可以有围岩的碎片或条带，形成角砾状构造或纹层状构造。

大多数矿脉的矿物没有方向性，少数矿脉的矿物呈定向排列。定向排列有两种情况，一是矿物的长轴方向垂直脉壁，由脉壁往脉中心生长，二是矿物长轴方向平行于脉壁。Ramsay 和 Huber（1983）认为，脉体中矿物长轴方向与张应力方向平行。这样，在张性脉中，矿物长轴垂直脉壁，而在 P 剪切脉中，则矿物长轴应与脉壁近于平行（Hodgson，1989）。

二、剪切带与成矿作用的时间关系

比起剪切带与成矿作用的空间关系来，剪切带与成矿作用的时间关系更难确定。这是因为剪切带本身的形成和活动时间很不容易精确地限定，而且成矿作用的年龄在很多情况下也限定得不够。这个问题在经过两期以上构造活动的地区显得更为突出。例如，对华南某些产于前泥盆系中的剪切带中的金矿床而言，其剪切带是形成于加里东期（地槽阶段）还是印支—燕山期（地洼阶段）或者是二期都有？金的成矿作用时间是加里东期还是燕山期，或二者兼而有之？这些都是在研究剪切带与成矿作用时面临的问题。就目前来说，剪切带与成矿作用的时间关系主要从三个方面加以制约：①从区域地质演化、构造发展的规律性以及剪切带与各地质体（特别是多期活动的岩脉）的交切关系等方面来限定剪切带的形成与活动时间；②用多种同位素年龄来确定成矿作用时间；③观察及分析不同期次矿脉的穿插关系及其与不同期次构造的关系。

剪切带的形成与演化可以持续很长的时间。有些剪切带在前构造阶段就以生长断层的形式形成，如 Abitibi 绿岩带南部的 Destor-Porcupine 及 Kirkland Lake-Cadillac 区域性剪切带，其前构造阶段的活动时间早于 2700Ma（Abitibi 绿岩带的火山活动时间大约在 2700Ma 前结束，Robert，1990b）。但是，绝大部分剪切带的形成与主要活动发生于同一晚构造阶段。Archambault（1985）认为 Abitibi 绿岩带在造山运动阶段的构造变形顺序是，在南北向挤压应力作用下，先产生东西向的褶皱，后产生逆向剪切。也就是说，剪切带的活动在造山运动阶段偏后于褶皱及压扁作用。因此，Abitibi 绿岩带控制金矿的剪切带主要属于晚构造阶段的产物（Roberts，1987）。Abitibi 绿岩带的区域变质作用时间大致为 2680Ma 前后，岩浆侵入作用大致持续到 2673Ma（Robert，1990b），那么，剪切带的主要活动时间可能在 2670Ma 左右。剪切带在后构造阶段还可能继续活动，例如，Abitibi 绿岩带南部的 Rouyn-Noranda 地区，可以见到元古宙的辉绿岩脉受到主要形成于太古宙的剪切带的错动的现象（Riverin et al.，1990），说明这些剪切带的活动可能持续到元古宙。

确定金矿化作用发生的时间是研究剪切带与金的成矿作用的关键之一。Guha et al.

(1988）将 Abitibi 绿岩带北部 Chibougamau 地区的金矿化分为三个阶段，即前构造阶段与块状硫化物矿床及次火山活动有关的金矿化，同构造阶段的金矿化及后构造阶段的金矿化，其中以同构造阶段形成的受剪切带控制的金矿化最重要。大部分研究者都赞同太古宙的金矿化主要发生在同构造阶段晚期或晚构造阶段（如 Kerrich，1989；Hodgson，1989），但是，这种认识在一定程度上是经验性的，与某一矿质来源假设有关。例如，认为金及成矿热液来源于变质作用者认为金矿的形成与变质作用的发生近于同时，认为金矿成矿热液与侵入体有关者则认为矿化时间与侵入作用时间相近。直到最近，通过对 Abitibi 绿岩带金矿床进行一系列同位素年龄测定，才对金矿化的年龄有比较明确的估计，尽管对这些年龄数据的解释还有分歧。当金矿脉切过略早形成的侵入体而又被略晚形成的侵入体切割时，只要测定这两期侵入体中锆石的 U-Pb 年龄，就可以卡住金矿化时间的上、下限。Corfu 和 Audrews（1987）用这种方法对安大略省 Red Lake 地区金矿化的年龄进行了限定，结果为 2720～2700Ma，与该地区区域性的岩浆侵入作用时间相当。但是，矿脉与岩体或岩脉的切割关系并非到处可以见到，而且如果两期岩体的年龄隔得太开，所得出的年龄限定就失去了意义。于是，测龄的对象开始转向与金矿化直接有关的、产于矿脉或两侧蚀变带内的热液成因矿物。Robert（1990b）对 Abitibi 绿岩带的这些同位素年龄作了一个总结：Dome 金矿床和 Sigma 金矿床的热液云母的^{40}Ar-^{39}Ar 年龄分别为（2633 ± 6）Ma 和（2579 ± 3）Ma；Sigma、Lamaque 和 Camflo 金矿床及 Kerr Addison 金矿床与金矿化有关的热液成因榍石、金红石的 U-Pb 年龄为（2577 ± 3）～（2625 ± 7）Ma。这些年龄都比侵入体年龄（≥2673Ma）和变质作用年龄（≥2680Ma）年轻至少 55Ma（Robert，1990b）。由于用不同矿物及方法所测的年龄相近，所以矿化年龄较变质作用及岩浆侵入作用年轻似乎不是成矿后地壳抬升及热演化所致。根据这一事实，Jemielita et al.（1990）认为，这些金矿既与区域变质作用无关，也与岩浆侵入作用无关，而与后构造阶段的下地壳去气作用有关。但是 Claoué-Long et al.（1990）不同意这种观点，认为这些比岩浆侵入晚 55Ma 以上的所谓矿化年龄并不代表真实的矿化年龄，因为这些年龄的测定对象可能是成矿后热液蚀变的产物或受到了成矿后热液蚀变作用的影响。他们选择了抗蚀变能力强的锆石作为测定对象，对Pourlamaque 侵入体及与该侵入体有关的四个金矿床矿脉中的热液成因锆石进行了系统的 U-Pb 年龄测试，得出了一系列 2700～2680Ma 的年龄值，由此认为金的成矿作用发生在侵入作用之后 20Ma 年内，矿液活动持续了 10～20Ma。

根据以上对金矿化的同位素年龄制约以及对剪切带活动时间的分析，可以认为金的成矿作用与剪切带的活动在时间上是相当的。这与金矿脉受剪切带次级构造控制以及早期矿脉被晚期剪切作用改造并被相应的矿脉切割等反映的多期矿化与多期剪切活动相对应的事实是相符的。实际上，如果矿化活动时间如 Claoué-Long et al.（1990）所测持续 10～20Ma 的话，那么在这么长的时间范围内发生多次剪切带活动及多期矿化作用是完全可能的。

三、剪切带活动与成矿热液活动及矿床定位的动力学关系

1．剪切带内构造裂隙的扩张（dilatancy）机制

剪切带内矿脉所充填的空间通常对应于剪切带的次级构造，这些次级构造大部分是剪切面（C、P、R、R′），其次是张裂面（E）。剪切面如果是一个理想的平面的话，将是一个紧闭的面，而不是现在所看到的、被矿脉充填的几厘米至几米宽的裂缝。矿液要进入这个紧闭的面，势必要求流体压力超过静岩压力。但是，如果剪切带的次级构造不是一些紧

闭面，而存在一些扩张空间（dilatant space），那么成矿流体的活动将要容易得多。

剪切裂隙的扩张空间的产生机制很多，比较重要的有三种。①对剪切裂隙扩张空间最普遍的一种解释是剪裂面的不规则性，即剪裂面不是一个理想的平面，而是一个起伏不平的面。当剪切面的两盘沿着不规则剪裂面进一步剪切时，就会产生隐蔽扩张空间（Jonston，1940；Guha et al.，1983；Robert 和 Brown，1986a）。这些透镜状的扩张空间被矿脉充填后，如果剪切面两盘进一步错动，又会在两个透镜体之间产生新的扩张空间，这个扩张空间又被矿脉充填（图 14.8a）。这样，不同的透镜体连在一起，就形成一条连续的矿脉。这个过程继续下去，矿脉就变得越来越宽。②剪切带活动早期形成的某些剪切面（如 R），随着剪切带的演化而发生旋转，当旋转到与最大主应力方向（即张裂面方向）近于平行时，就会受到类似形成张裂面的扩张作用的影响（图 14-8b）（Ramsay，1967）。③当两组剪切面相交时，如果其中一组剪切面被另一组剪切面错开后，其剪切活动是沿着两段不连续的剪切面进行的，那么就会在后一组剪切面上产生扩张空间（图 14-8c）。

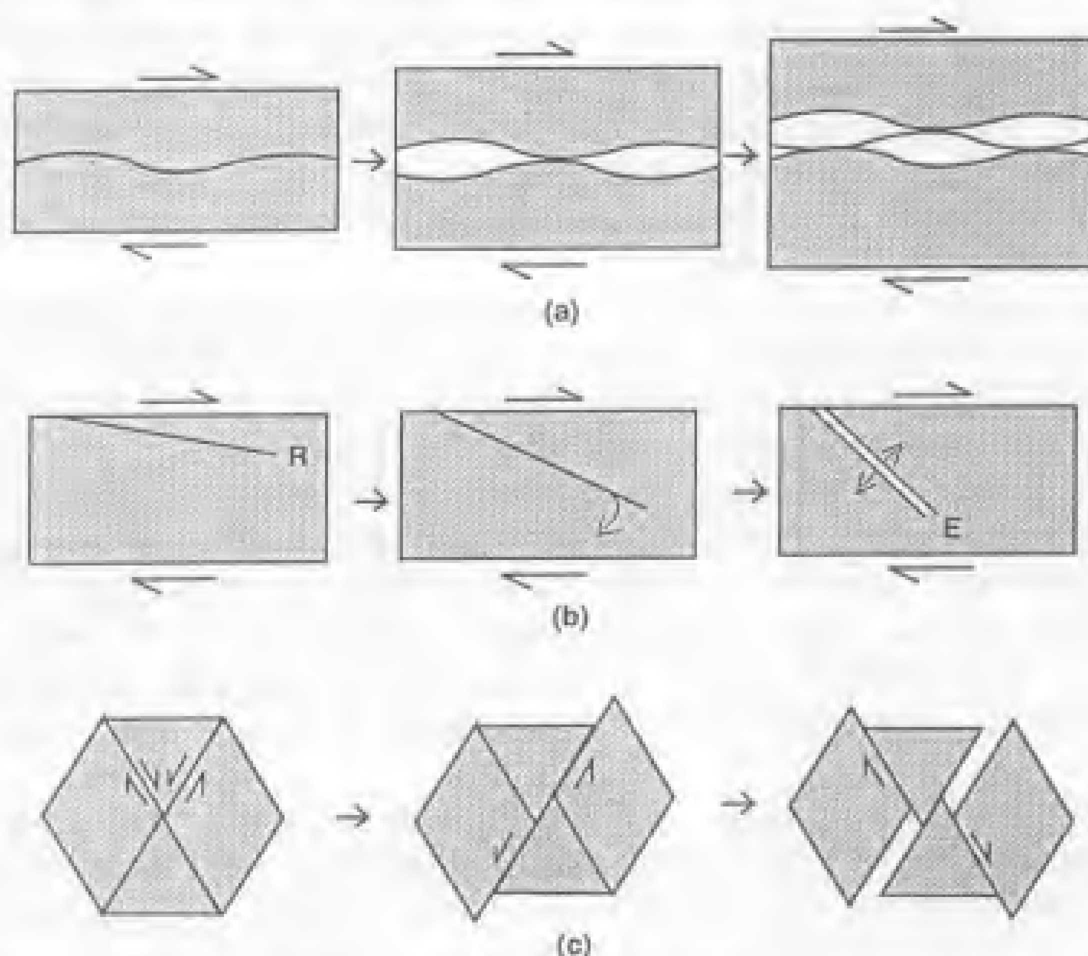


图 14-8　剪切面扩张空间产生的几种主要机制

（据 Hodgson，1989 年资料简化）

a—剪切面的不规则性造成的扩张空间；b—剪切面的旋转造成的扩张空间；c—两组剪切面的分别错动造成的扩张空间

张性裂隙的扩张空间的产生比剪裂隙容易，因此产生张裂隙的应力本身就可以使它们产生扩张空间。但是，在矿液进入张裂隙之前，裂隙的宽度可能没有现在所看到的矿脉宽度那么大，因为剪切带内的岩石强度可能不足以支撑几厘米乃至几米宽的裂隙达很长时间（Hodgson，1989），尤其是对于产状很陡的逆向剪切带来说，张裂隙的产状近于水平，必须承受很大的静岩压力。因此，张性裂隙的扩张空间的产生可能也是与矿脉的充填同步进行的。如果流体压力大于静岩压力，那么流体本身对扩张空间的产生也起一定的作用。

2．剪切带成矿流体迁移的动力

成矿流体在剪切带内如何流动的问题是研究剪切带与成矿作用的基本问题之一。根据Kerrich（1989a）的总结，液体的活动方式可能有三种，即扩散作用（diffusion）、对流作用（convection）和流体整体的单方向流动（advection）。驱动流体流动的动力可分为二大类，即由热异常造成的流体密度变化而产生的压力差和由机械动力（构造作用）产生的流体压力差。对于剪切带成矿流体迁移的动力，目前至少存在以下几种解释。

（1）流体组分的侧向迁移与扩散作用　成矿流体组分（SiO_2、CO_2、H_2O、S、As、Na、K、Cu、Ag、Au等）呈离子、分子、原子等状态沿着固体介质（矿物晶格）或流体介质（充填于岩石中粒间、裂隙、孔隙等的流体）从围岩中往剪切带的扩张空间扩散（图14-9a）时，流体介质本身可以是静止的，也可以发生一定的流动。当矿物晶格受到剪切时，成矿组分在晶格中的扩散速率大大提高。Boyle（1979）认为，这是金从源岩搬运到沉淀场所的最可能的方式，但这种搬运方式所需的时间太长，对于形成大规模的矿床来说是不现实的（Kerrich，1983、1989a）。

（2）地震泵吸作用（seismic pumping）　这种作用与剪切带周期性的应力聚集和释放有关：当剪切带两盘发生错动时，由于扩张空间（特别是在剪切带拐弯处，Sibson，1987）的产生，剪切带内岩石的孔隙度提高，孔隙流体压力降低。这样就产生两个效应：一方面，作用于剪切带上的有效正应力提高，阻止了剪切带的进一步错动，于是应力开始聚集；另一方面，由于剪切带扩张空间流体压力降低，剪切带下部及外界的流体就在压力差的驱动下进入扩张空间，扩张空间就象压力泵一样地吸收流体。随着流体的不断进入，剪切带内流体压力又逐渐回升，一方面阻止了流体的不断进入，另一方面使剪切带的有效正应力降低（Serafilm，1968）。当有效正应力降低到一定程度时，剪切带又发生错动，释放应力，产生新的扩张空间，接着又开始了新一轮的流体泵吸和应力聚集。这个过程循环往复，不断进行，使流体发生了迁移，这就叫地震泵吸作用（Bursnall，1989）（图14-9b）。

（3）断层阀作用（fault valve）　这种作用假设剪切带的下部存在一个高压流体库，剪切带就象是这个流体库的阀门。流体库流体压力的周期性变化，控制了剪切带的周期性开闭。当流体库的压力较小时，剪切带两盘不发生错动，应力聚集，剪切带处于紧闭状态。当流体库的流体压力积累到一定值（大于静岩压力，与剪切带的倾角有关）时，流体将挤入剪切带的下部，使剪切带的正应力降低，从而引发剪切带的错动（首先发生在剪切带下部，然后往上传播）。剪切带的错动所产生的扩张空间使剪切带孔隙流体压力降低，这时高压流体库中的流体就会在压力差的驱动下流入剪切带。随着流体库压力的逐渐降低以及剪切带扩张空间的自封闭（被矿脉充填）作用，断层阀将关闭。于是，新一轮的流体库压力聚集及剪切带应力聚集又开始（图14-9c）。

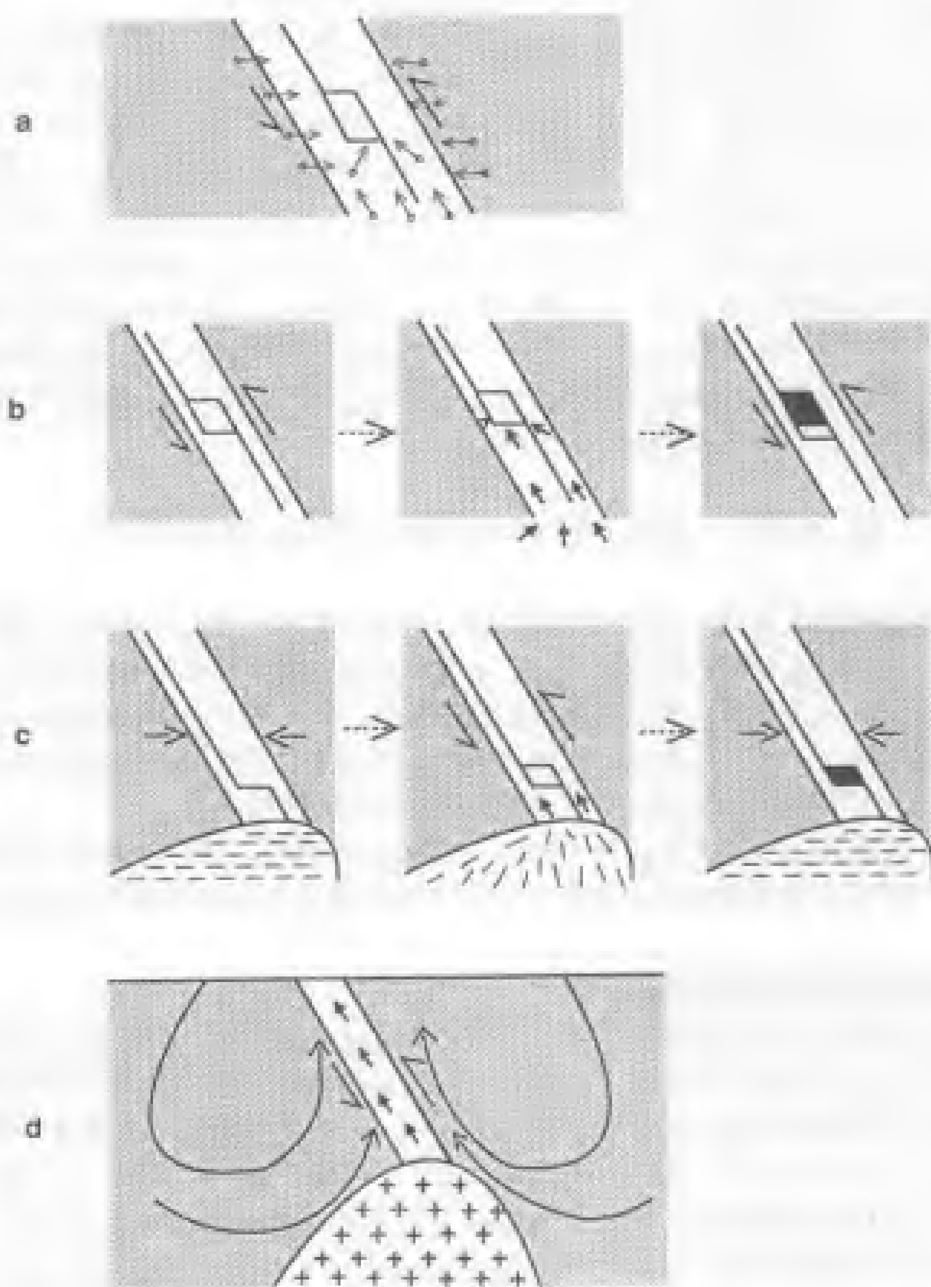


图 14-9　几种剪切带流体动力模式图

a—扩散作用；b—地震泵吸作用；c—断层阀作用；d—流体对流作用

断层阀模型与地震泵吸模式有相似之处，都表现为剪切带的周期性开闭和流动的周期性活动。但是，地震泵吸模式强调剪切带内扩张空间对流体的“吸引”作用，而断层阀模式则强调高压流体库的压力变化对剪切带开闭的控制。当然，地震泵吸作用在断层阀模式中也显然起了作用。Sibson et al.（1988）认为，地震泵吸模式主要在剪切带的浅部起作用，而断层阀模式主要在剪切带深部起作用，因为高压流体库在地壳浅部不易存在。但

是，应该注意到，如果成矿流体主要来自岩浆侵入体，那么断层阀作用在地壳浅部也可能起作用，因为侵入到地壳浅部的侵入体也可以释放出高压流体。

断层阀模式与地震泵吸模式的另一个共同特点是，流体的流动与机械动力产生的流体压力差直接有关。流体从流体源到剪切带的扩张空间，有一个很大的压力降低。这个压力降低很可能引起流体相分离，从而造成矿质的沉淀（Sibson，1987；Sibson et al.，1988）。

（4）由热异常驱动的流体对流作用　这种作用假设剪切带的深部存在一个热源（如侵入体），那么热源上方剪切带中的流体受到加热时，由于密度变小将要往上运动，其侧边的温度较低的流体将进去补充，于是形成热液对流（图 14-9d）。如果剪切带及其周围的介质中的流体处于静水压力状态，且与地表水处于平衡状态，那么剪切带中的流体可以是在深部循环的地下水（Nesbitt et al.，1986）。如果剪切带及其周围介质中的流体处于超静水压力状态，那么地表水将难以介入。但是，即使在这样的条件下，由热异常驱动的流体对流对剪切带的流体迁移可能仍起--定作用。

第四节　剪切带中流体的地球化学特征

流体是联系剪切带活动和成矿作用的介质。研究流体的地球化学特征是了解成矿流体及其中的成矿元素的来源的主要手段之一。了解成矿物质来源对于研究剪切带与成矿作用的关系至关重要，因为如果没有相应的成矿物质来源，在有利于成矿的剪切带构造环境中就没有成矿作用发生。另外，流体的地球化学特征还可以反映流体活动及矿质沉淀的物理化学条件，而这些物理化学条件与剪切带发展的动力过程密切有关。

剪切带中的流体以两种方式记录下来，一是流体与围岩反应形成的蚀变矿物组合，二是蚀变矿物与矿脉矿物中的流体包裹体。它们是研究剪切带流体地球化学特征的主要对象。

一、流体的主要成分及其蚀变反应

剪切带流体的成分因不同地质环境、流体来源及成矿类型而异。本节主要论述太古宙绿岩带剪切带中与金的成矿作用有关的流体。对流体包裹体及蚀变矿物组合的研究表明，世界各地太古宙绿岩带金矿床成矿流体的成分有一定的相似性，主要为 SiO_2、H_2O、CO_2、K、Na、Ca、Mg、Cl，此外还有 CH_4、H_2S、N_2 等。表 14-1 列出了一些太古宙绿岩带金矿床的流体包裹体特征。由表可以看出，成矿流体的盐度一般低于 10%。CO_2 普遍作为成矿流体的重要组分，其密度为 0.7g/cm^3 至大于 1.0g/cm^3。对我国山东玲珑金矿床的蚀变作用及流体包裹体研究表明，成矿流体的主要成分是 SiO_2、H_2O、CO_2、Na、K、Ca 和 Cl，其 CO_2 的密度为 0.65～1.01g/cm^3，盐度为 2%～19%（大部分在 2%～12%之间），还含有少量的 CH_4（Fang et al.，1989）。这些特征与其他太古宙绿岩带金矿床成矿流体的特征相似。

剪切带流体主要成分的共性使得流体主要成分本身不能作为区分不同来源流体的标志，但是，流体与剪切带内及其两侧岩石反应形成的蚀变带是剪切带流体活动的重要标志。与剪切带金矿化有关的典型蚀变有硅化、碳酸盐（尤其是铁白云石）化、钠长石化、绿云母化及黄铁矿化，但是，剪切带的蚀变类型不是千篇一律的，而是因不同地质环境及矿床而异。具体地说，影响蚀变类型的因素，除了流体的主要成分外，还包括：①原岩成

表 14-1　太古宙绿岩带一些金矿床中流体包裹体研究结果

矿　床	包裹体资料	从包裹体证据得出的可能成矿机理	作　者
加拿大安大略省 Red Lake 金矿	原生的 H_2O-CO_2 包裹体，CO_2 密度很高，CO_2/H_2O 比值变化很大，t_h（均一温度，下同）为 110～360℃。水溶液包裹体（液体包裹体）具 4%的低盐度，t_h=350℃	可能是由于流体的不混溶，即从 H_2O-CO_2 流体分出富 CO_2 和富水溶液相流体	Brown 和 Lakind, 1986
加拿大安大略省 McIntyre-Hollinger 金矿	原生的 H_2O-CO_2 包裹体，含有 3～24mol% CO_2，t_h 为 220～385℃，CO_2 密度为 0.46～0.78g/cm^3。另见 CO_2 包裹体和 CH_4-CO_2-H_2O 包裹体，在含石墨的石英脉中还见到 CH_4 包裹体。当然，水溶液包裹体也存在	可能是由于流体的不混溶。其形成时的压力为 0.35×10^8～0.5×10^8Pa，流体的缓冲液为 QFM（Q、F、M 分别表示石英、长石、磁铁矿）	Smith et al., 1984
加拿大安大略省 Hollinger 金矿	原生的 H_2O-CO_2 包裹体，CO_2/H_2O 比值变化大，含有 6mol% CO_2，盐度为 1%～4%，t_h=225～355℃，CO_2 密度为 0.65g/cm^3，含少量 CH_4	相分离	Wood et al., 1986
加拿大魁北克省 O' Brien 金矿	原生的 H_2O-CO_2 包裹体，CO_2/H_2O 比值相对恒定，t_h=210～380℃	早期的流体是均匀的，后期不均匀（即相分离）	Krupka et al., 1977
加拿大魁北克省的 Sigma 金矿	次生的 H_2O-CO_2 包裹体，盐度<10%，含有 15～30mol% CO_2，t_h=285～395℃。次生的 H_2O 包裹体盐度为 15%～34%，t_h=60～295℃，同一裂隙中除上述两种包裹体外，还有 CO_2 包裹体	流体不混溶	Robert 和 Kelley, 1987
西澳大利亚的 Yilgarn Block 金矿区	原生的 H_2O-CO_2 包裹体，具有恒定的或变化的 CO_2/H_2O 比值（20～30mol% CO_2），盐度<2%，t_h=200～390℃，在后期的晶洞矿物中见到共存的水溶液包裹体和 CO_2 包裹体	早期流体有一部分不混溶，后期流体不均匀	Ho et al., 1987
加拿大魁北克省 Norbeau 金矿	水溶液包裹体与 CO_2 包裹体共存，有时见子矿物，均一温度为 250～350℃，盐度大部分小于 10%，以水溶液包裹体为主	可能是相分离	本　文
加拿大魁北克省 TADD 矿点	水溶液包裹体与 H_2O-CO_2 包裹体及少量 CO_2 包裹体共存于一条裂隙中，常见 CO_2 包裹体与水溶液包裹体共存。在其蚀变带，可见一串串流体包裹体群从蚀变矿物出发进入早期形成的石英中	由于相分离或流体与围岩相互作用	本　文
加拿大魁北克省 Sigma 金矿	水溶液包裹体与 H_2O-CO_2 及 CO_2 包裹体产于同一裂隙中，或产于与自然金、黄铁矿共生的石英中	相分离	本　文
我国山东玲珑金矿	水溶液包裹体、H_2O-CO_2、H_2O-CO_2-CH_4 和 CO_2 包裹体分布于主要的金成矿阶段（石英黄铁矿阶段和石英多金属硫化物阶段）产物中。包裹体分布极复杂，在同一裂隙中可见到 CO_2 包裹体与水溶液包裹体共存的现象，或各类包裹体分别产于不同的裂隙中，有时有交叉现象，个别包裹体 N_2 含量很高	由于相分离，即从 H_2O-CO_2 流体分出 CO_2 和 CO_2-CH_4-H_2O 以及水溶液	

分；②剪切带及其两侧岩石的渗透率及水/岩比例；③流体及周围介质的温度、压力条件。

原岩成分对蚀变矿物组合的控制在流体数量较小的情况下显得特别重要。绿岩带的岩性组合主要有五类：①镁铁质火山岩和侵入岩；②科马提岩；③条带状铁建造；④泥质沉积岩；⑤长英质侵入岩（Colvine et al.，1988)。这些岩石都经历了绿片岩相的变质作用。剪切带切过不同岩性组合时，蚀变类型和蚀变过程也不同。表 14-2 列出了几种主要岩性与流体反应的方程式。可以看出，在流体成分相似的条件下（主要是 CO_2 和 H_2O)，参加反应的矿物不同，生成物也不同。有些生成物属中间产物，还会与流体进一步发生反应。蚀变反应是逐级进行的，伴随着原岩矿物及中间产物的逐渐减少，蚀变矿物逐渐增多。这个过程可以在剪切带的蚀变分带上得到反映。例如，Abitibi 绿岩带北部 Chibougamou 地区的 TADD 金矿点，从剪切带内部往外，发育如下矿物组合：

A_2 带	远离剪切带（未蚀变）	绿泥石、方解石、磁铁矿
A_3 带		绿泥石、铁白云石、绢云母
A_4 带	↓	绿泥石、铁白云石、绿云母
A_5 带	靠近剪切带（蚀变强）	铁白云石、绢云母、黄铁矿

可见，绿泥石和方解石逐渐被铁白云石和绢云母所取代。从表 14-2 还可以看出，相当大一部分反应的生成物中都有石英、铁白云石和绢云母，它们是剪切带型金矿脉状矿体的主要成分（Roberts，1987)，也是蚀变带中最常见的矿物和蚀变类型。

蚀变作用除与原岩成分有关外,还与剪切带及其两侧岩石的渗透率有关。总的来说,剪切带内及其附近岩石的渗透率较远离剪切带的岩石高,因此,剪切带不但有利于流体的活动,而且有利于流体对原岩的交代。值得指出的是,流体与围岩的蚀变反应不但改变了原岩的成分,而且也改变了流体自身的成分和物理化学性质,并可能由此促进了成矿物质的沉淀。

二、流体的稳定同位素特征

剪切带流体的主要成分及其蚀变反应虽然可以作为剪切带是否有热液活动以及这种热液活动是否与成矿作用有关（Guha et al.，1991）的重要标志，但是，它们不能指示流体的来源。对流体包裹体及现代地热系统的研究表明，具有上述主要成分特征的流体，可以是岩浆流体、变质流体、深部循环的地表水（不包括与围岩达到同位素平衡的高盐度卤水)、由地幔去气作用及麻粒岩化作用而产生的流体，或是多种成因的混合流体。剪切带矿床不象花岗岩型钨锡矿床或海底块状硫化物矿床那样有比较明确的成矿物质来源，因此稳定同位素研究成了鉴别剪切带中成矿流体来源的一种必不可少的手段，尽管这个手段目前来说还远非完善。

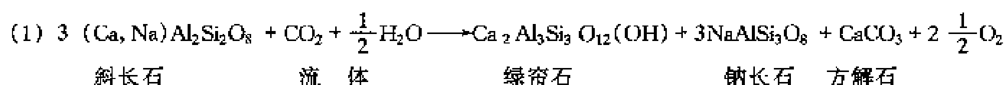
1．碳同位素

流体的碳同位素组成数据绝大部分来自对热液成因碳酸盐矿物（特别是铁白云石）的测定。碳酸盐矿物与热液之间的碳同位素分馏与温度、E_h、pH 等有关（Ohmoto 和 Rye，1979)。在绝大部分剪切带金矿床矿质沉淀的 E_h 条件下，在 270～350℃ 的温度区间，$\delta^{13}C_{白云岩} \approx \delta^{13}C_{流体}$；在 300℃ 时，$\delta^{13}C_{方解石} - \delta^{13}C_{流体} \approx 1‰$。铁白云石与流体的碳同位素分馏没有实验数据，估计与方解石相似（Kerrich，1989b)。因此，热液成因碳酸盐矿物的碳同位素组成可以近似地代表流体的碳同位素组成。

表 14-2 剪切带切过不同岩性时的蚀变反应过程

1．原岩为镁铁质火山岩及侵入岩

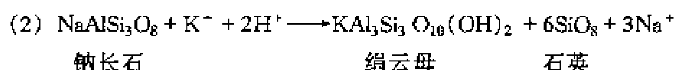
1.1 斜长石的分解作用



(1) $3\ (Ca,Na)Al_2Si_2O_8 + CO_2 + \frac{1}{2}H_2O \longrightarrow Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH) + 3NaAlSi_3O_8 + CaCO_3 + 2\frac{1}{2}O_2$

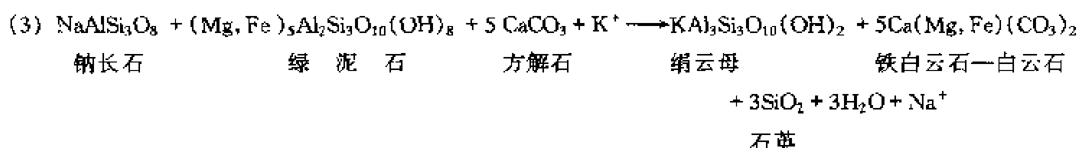
斜长石　流体　绿帘石　钠长石　方解石

1.2 钠长石的水化反应



(2) $NaAlSi_3O_8 + K^+ + 2H^+ \longrightarrow KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 6SiO_8 + 3Na^+$

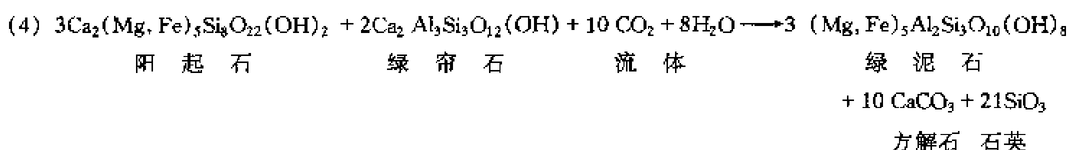
钠长石　绢云母　石英



(3) $NaAlSi_3O_8 + (Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 5CaCO_3 + K^+ \longrightarrow KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 5Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 + 3SiO_2 + 3H_2O + Na^+$

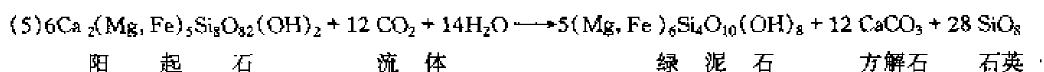
钠长石　绿泥石　方解石　绢云母　铁白云石—白云石　石英

1.3 含水铁镁矿物的分解



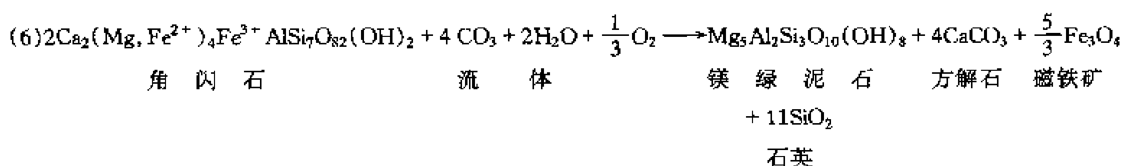
(4) $3Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 2Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH) + 10CO_2 + 8H_2O \longrightarrow 3\ (Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 10CaCO_3 + 21SiO_3$

阳起石　绿帘石　流体　绿泥石　方解石　石英



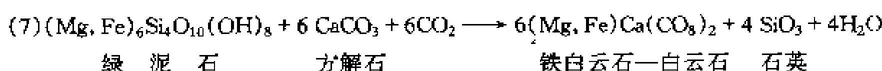
(5) $6Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{82}(OH)_2 + 12CO_2 + 14H_2O \longrightarrow 5(Mg,Fe)_6Si_4O_{10}(OH)_8 + 12CaCO_3 + 28SiO_8$

阳起石　流体　绿泥石　方解石　石英



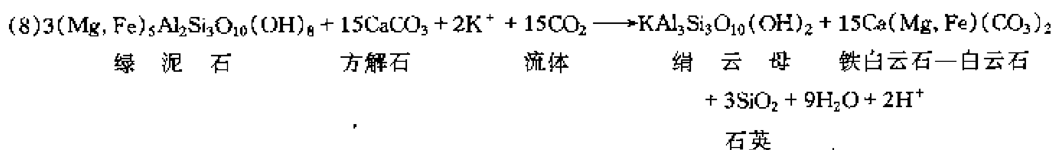
(6) $2Ca_2(Mg,Fe^{2+})_4Fe^{3+}AlSi_7O_{82}(OH)_2 + 4CO_3 + 2H_2O + \frac{1}{3}O_2 \longrightarrow Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 4CaCO_3 + \frac{5}{3}Fe_3O_4 + 11SiO_2$

角闪石　流体　镁绿泥石　方解石　磁铁矿　石英



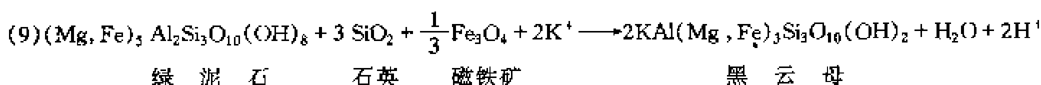
(7) $(Mg,Fe)_6Si_4O_{10}(OH)_8 + 6CaCO_3 + 6CO_2 \longrightarrow 6(Mg,Fe)Ca(CO_8)_2 + 4SiO_3 + 4H_2O$

绿泥石　方解石　铁白云石—白云石　石英



(8) $3(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 15CaCO_3 + 2K^+ + 15CO_2 \longrightarrow KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 15Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 + 3SiO_2 + 9H_2O + 2H^+$

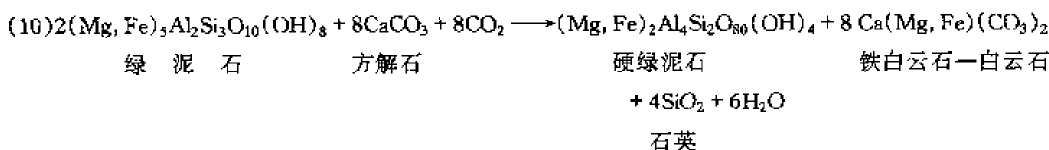
绿泥石　方解石　流体　绢云母　铁白云石—白云石　石英



(9) $(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 3SiO_2 + \frac{1}{3}Fe_3O_4 + 2K^+ \longrightarrow 2KAl(Mg,Fe)_3Si_3O_{10}(OH)_2 + H_2O + 2H^+$

绿泥石　石英　磁铁矿　黑云母

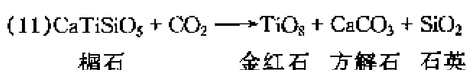
1.4 高 CO_3 含量条件下硬绿泥石的形成



(10) $2(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 8CaCO_3 + 8CO_2 \longrightarrow (Mg,Fe)_2Al_4Si_2O_{80}(OH)_4 + 8Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 + 4SiO_2 + 6H_2O$

绿泥石　方解石　硬绿泥石　铁白云石—白云石　石英

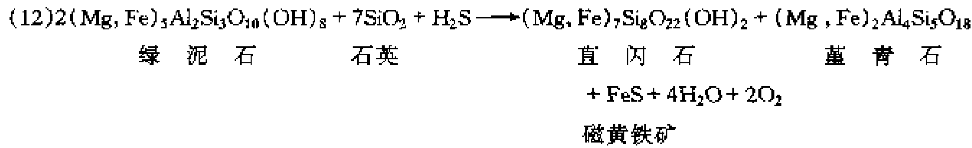
1.5 高 CO_2 含量条件下金红石的形成



(11) $CaTiSiO_5 + CO_2 \longrightarrow TiO_8 + CaCO_3 + SiO_2$

榍石　金红石　方解石　石英

1.6 绿泥石的硫化作用

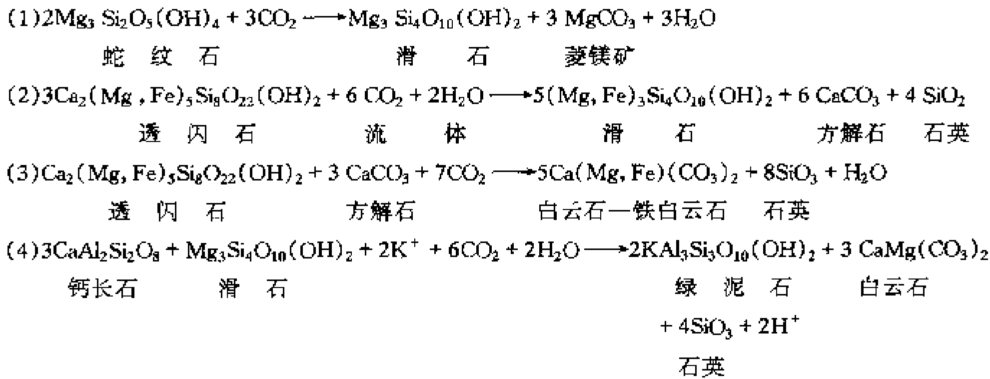


(12) $2(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 7SiO_2 + H_2S \longrightarrow (Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2 + (Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18} + FeS + 4H_2O + 2O_2$

绿泥石　石英　直闪石　堇青石　磁黄铁矿

2.原岩为超镁铁质岩

2.1 高 CO_2 含量条件下含水 Mg-Fe 硅酸盐的分解



(1) $2Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 3CO_2 \longrightarrow Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3MgCO_3 + 3H_2O$

蛇纹石　滑石　菱镁矿

(2) $3Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 6CO_2 + 2H_2O \longrightarrow 5(Mg,Fe)_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 6CaCO_3 + 4SiO_2$

透闪石　流体　滑石　方解石　石英

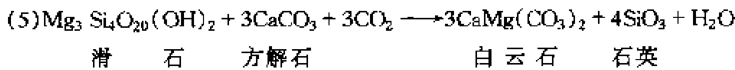
(3) $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 7CO_2 \longrightarrow 5Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 + 8SiO_3 + H_2O$

透闪石　方解石　白云石—铁白云石　石英

(4) $3CaAl_2Si_2O_8 + Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 2K^+ + 6CO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 3CaMg(CO_3)_2 + 4SiO_3 + 2H^+$

钙长石　滑石　绿泥石　白云石　石英

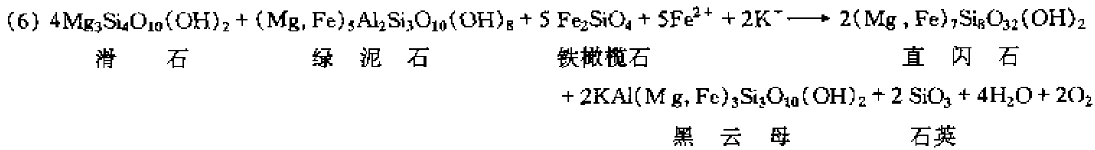
2.2 碳酸盐化和脱水作用



(5) $Mg_3Si_4O_{20}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 3CO_2 \longrightarrow 3CaMg(CO_3)_2 + 4SiO_3 + H_2O$

滑石　方解石　白云石　石英

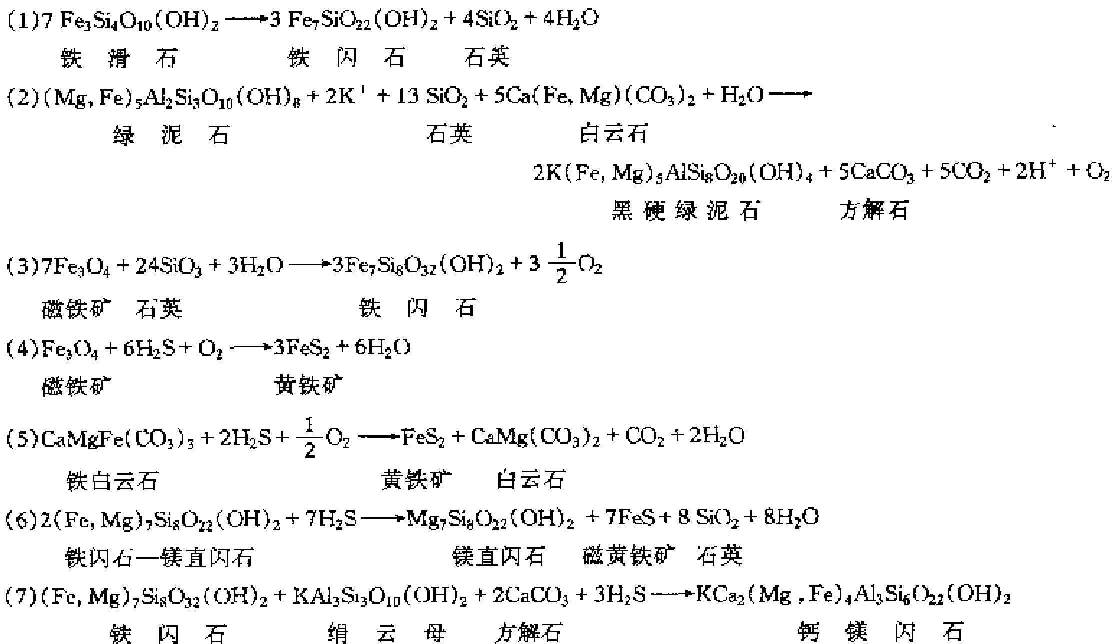
2.3 较高级的变质条件下直闪石和黑云母的形成



(6) $4Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + (Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 5Fe_2SiO_4 + 5Fe^{2+} + 2K^+ \longrightarrow 2(Mg,Fe)_7Si_8O_{32}(OH)_2 + 2KAl(Mg,Fe)_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2SiO_3 + 4H_2O + 2O_2$

滑石　绿泥石　铁橄榄石　直闪石　黑云母　石英

3.原岩为氧化物-硅酸盐铁建造



(1) $7Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2 \longrightarrow 3Fe_7SiO_{22}(OH)_2 + 4SiO_2 + 4H_2O$

铁滑石　铁闪石　石英

(2) $(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 2K^+ + 13SiO_2 + 5Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2 + H_2O \longrightarrow 2K(Fe,Mg)_5AlSi_8O_{20}(OH)_4 + 5CaCO_3 + 5CO_2 + 2H^+ + O_2$

绿泥石　石英　白云石　黑硬绿泥石　方解石

(3) $7Fe_3O_4 + 24SiO_3 + 3H_2O \longrightarrow 3Fe_7Si_8O_{32}(OH)_2 + 3\frac{1}{2}O_2$

磁铁矿　石英　铁闪石

(4) $Fe_3O_4 + 6H_2S + O_2 \longrightarrow 3FeS_2 + 6H_2O$

磁铁矿　黄铁矿

(5) $CaMgFe(CO_3)_3 + 2H_2S + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow FeS_2 + CaMg(CO_3)_2 + CO_2 + 2H_2O$

铁白云石　黄铁矿　白云石

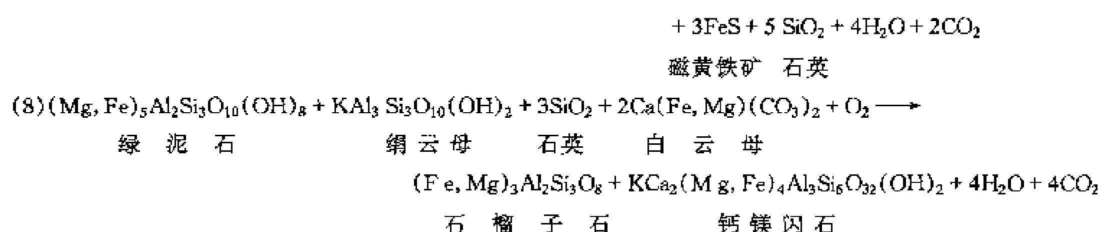
(6) $2(Fe,Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2 + 7H_2S \longrightarrow Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2 + 7FeS + 8SiO_2 + 8H_2O$

铁闪石—镁直闪石　镁直闪石　磁黄铁矿　石英

(7) $(Fe,Mg)_7Si_8O_{32}(OH)_2 + KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2CaCO_3 + 3H_2S \longrightarrow KCa_2(Mg,Fe)_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2$

铁闪石　绢云母　方解石　钙镁闪石

续表



$+3FeS + 5SiO_2 + 4H_2O + 2CO_2$

磁黄铁矿　石英

(8) $(Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 3SiO_2 + 2Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2 + O_2 \longrightarrow$

绿泥石　绢云母　石英　白云母

$(Fe,Mg)_3Al_2Si_3O_8 + KCa_2(Mg,Fe)_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2 + 4H_2O + 4CO_2$

石榴子石　钙镁闪石

4.原岩为花岗质岩石



(1) $4(Na,K)AlSi_3O_8 + 2H^+ \longrightarrow NaAlSi_3O_8 + KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 6SiO_2 + 2Na^+$

碱性长石　钠长石　绢云母　石英



(2) $40(0.9NaAlSi_3O_8 + 0.1CaAl_2Si_2O_8) + 2KAl_2(Mg,Fe)_{2.5}Si_{2.5}O_{10}(OH)_2 + 6H_2O + 4CO_2 + 2K^+ \longrightarrow$

斜长石　黑云母



$34NaAlSi_3O_8 + 4KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + (Mg,Fe)_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 4CaCO_3 + 4SiO_2 + 2Na^+$

钠长石　绢云母　绿泥石　方解石　石英

图 14-10 列出了加拿大 Abitibi 绿岩带和澳大利亚 Yilgarn 地块主要金矿化区、矿床或矿体的热液成因碳酸盐矿物、区域性蚀变作用及海底热液蚀变成因碳酸盐矿物的 $\delta^{13}C$ 值变化范围。由表可以看出，与金矿有关的碳酸盐矿物的 $\delta^{13}C$ 值为 -9‰～2‰，大部分分布在 -7‰～0‰之间。单个成矿区域中单个矿床范围内的 $\delta^{13}C$ 值变化范围比起整个绿岩带或区域蚀变作用以及海底热液蚀变的碳酸盐矿物来，要小得多。这点以 Abitibi 绿岩带最为典型（见图 14-10）。例如，Kirkland Lake 地区的 $\delta^{13}C$ 值为 -2.0‰～-4.5‰，East Malartic 地区的为 -6.8‰～-5‰，Sigma 矿床的为 -6‰～-5‰左右，Lamarque 矿床的为 -4.5‰～-6.5‰。这么小范围内的 $\delta^{13}C$ 值变化完全可以由沉淀环境的物理化学条件变化（如温度、E_h、pH 值的波动以及流体相分离）而引起，而不必借助于不同成因流体的混合。因此，$\delta^{13}C$ 值变化范围很小的地区或矿床，其成矿流体可能来自一个比较均一的流体库，而不同地区之间如果 $\delta^{13}C$ 值相差很大，则可能反映不同的流体来源。

对于碳同位素组成与流体来源的关系，目前还没有统一的解释。一般认为地幔来源的 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值为 -5‰左右（Ohmoto 和 Rye，1979），但是，由于地幔的不均一性、地壳碳的循环进入地幔以及陨石碳同位素的巨大变化范围（$\delta^{13}C$ = -30‰至大于 50‰），这个 -5‰的假设也不一定处处成立（Ohmoto，1986）。Kyser（1986）及 Mattey（1987）根据大洋中脊玄武岩玻璃、碳酸岩以及金刚石等的碳同位素组成，认为地幔来源 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值为 -6‰±2‰。地壳来源碳的同位素组成也不很确定，Ohmoto 及 Rye 计算的地壳火成岩、变质岩和沉积岩 $\delta^{13}C$ 的平均值为 -5.5‰；Hoefs（1987）则认为地壳岩石 $\delta^{13}C$ 的平均值为 -7‰。可见，笼统地区分地幔成因和地壳成因碳是不可能的（Ohmoto，1986）。实际上，地壳岩石的碳同位素组成变化范围很大。例如，太古宙绿岩带火山岩中的碳酸盐矿物（非蚀变成因）的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -8.5‰～-0.5‰（Kerrich，1989a），太古宙海相碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值变化范围为 -2‰～3‰（Teizer 和 Hoefs，1976）。可以看出，不同原岩或不同比例的原岩经变质作用或岩浆作用释放出来的流体的碳同位素组成很可能是不同的。也就是说，我们无法根据剪切带流体的 $\delta^{13}C$ 值简单地判断流体是地幔来源或

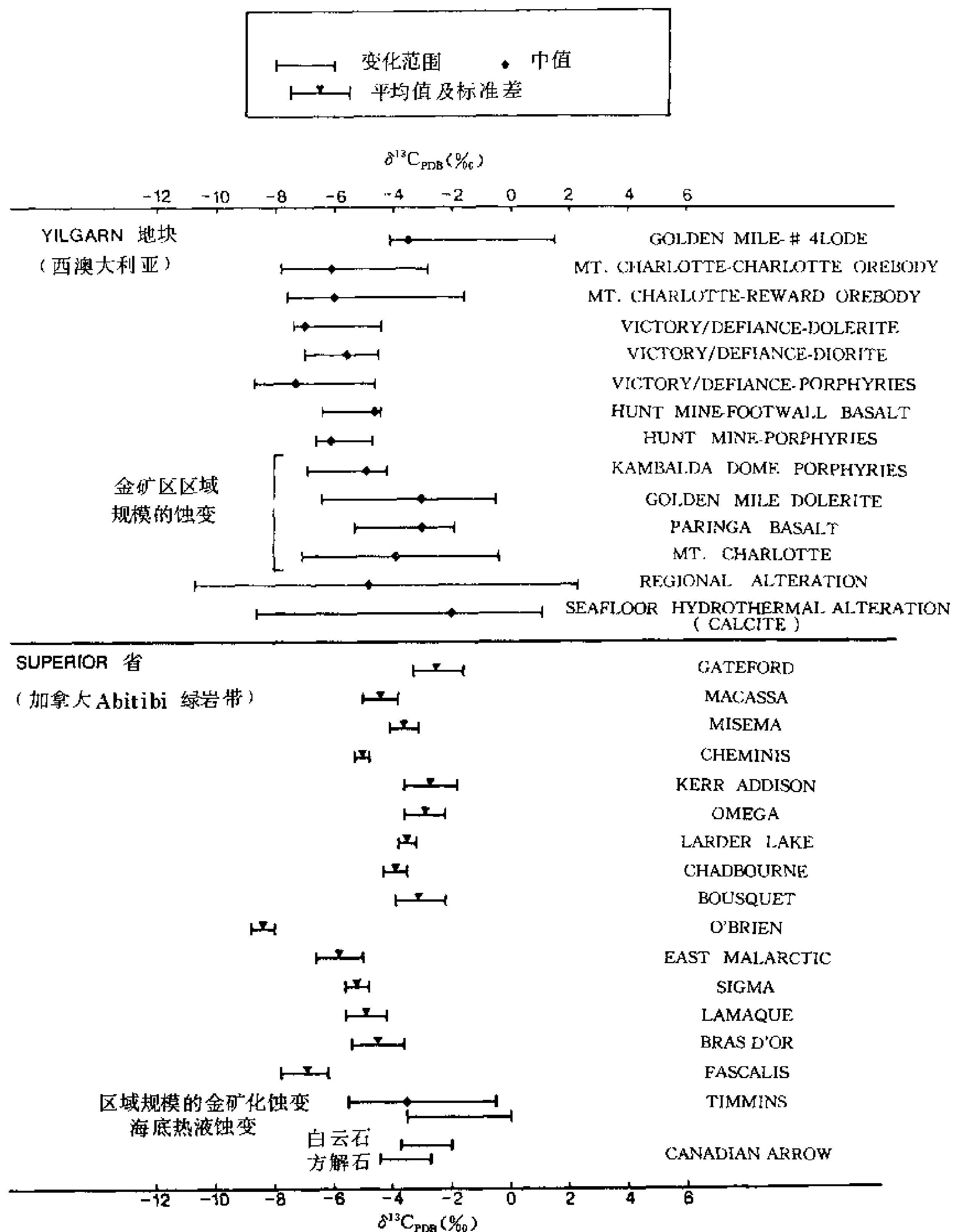


图 14-10 加拿大 Abitibi 绿岩带和澳大利亚 Yilgarn 地块某些金矿床热液成因碳酸盐矿物的 $\delta^{13}C$ (PDB) 变化范围及中心值或平均值

(Colvine et at., 1988)

是变质流体或是岩浆流体。因此，上述太古宙金矿床成矿流体 $\delta^{13}C$ 值大部分落在 -7‰～0‰范围内这一事实，并没有为我们提供流体来源的明确信息。即使具体到某一个矿区或矿床，在 $\delta^{13}C$ 值变化范围很小的情况下，对流体的来源也是多解的。例如，Spooner et al.（1987）根据 Hollinger-McIntyre 金矿的 $\delta^{13}C$ 值（-3.3‰±0.4‰）与已知岩浆热液成因的 Mink Lake Mo-Au 矿床的 $\delta^{13}C$（-3.0‰±1.5‰）相似的事实，认为前者也属于岩浆热液成因。但是，同样是对于 -3.0‰左右的 $\delta^{13}C$ 数据，还可以有另外三种解释，即：①地幔来源（Colvine et al.，1988）；②来自对碳酸盐化的富菱镁矿的超镁铁质岩的改造（变质）（McNaughton et al.，1988）；③来自一个均一的流体库，这个流体库的流体可以来自多种地壳岩石（Kerrich，1987）。

由此可见，单靠碳同位素不能解决流体来源问题。但是，单一地区或矿床的 $\delta^{13}C$ 值比较均一的事实支持剪切带金矿成矿流体来自一个碳同位素比较均一的流体库的观点，这个流体库可以是岩浆侵入体，也可以是地幔来源或变质来源或几种来源（相互混合）流体相对聚集的区域。

2. 氧同位素及氢同位素

流体的氧同位素及氢同位素组成数据主要分别来自对石英和含水热液蚀变矿物的测定，通过矿物-水同位素分馏方程在估计的温度（如通过流体包裹体测温）条件下计算出来，也可以直接测定流体包裹体。图 14-11 列出了几个太古宙绿岩带金矿床石英脉的 $\delta^{18}O$ 值及相应流体的 $\delta^{18}O$ 值。从中可知流体的 $\delta^{18}O$ 值比石英的小 4‰～7‰。

由图 14-11 可以看出，绿岩带金矿成矿流体的 $\delta^{18}O$ 值介于 3.5‰与 10‰之间，相应的石英脉的 $\delta^{18}O$ 值介于 9.5‰与 16‰之间。我国玲珑金矿的 $\delta^{18}O$ 值也落在这个范围内。这个变化范围是世界性的。如果具体到一个绿岩带或绿岩带内的一个地区、一个矿床，那么 $\delta^{18}O$ 值的变化范围更小，例如 Abitibi 绿岩带绝大部分为 12.5‰～15.0‰（石英），Abitibi 绿岩带中东部为 12‰～14‰（石英），Sigma 金矿床为 9‰～11‰（石英）（Kerrich，1989b）。

对剪切带内石英脉及两侧蚀变带热液成因石英以及再往外侧未受蚀变的岩石中的石英的氧同位素的系统研究表明，热液石英的 $\delta^{18}O$ 值不受围岩组分的控制，这与剪切带的高渗透率及大水/岩比值是相符的，说明通过石英的 $\delta^{18}O$ 值计算出来的流体的 $\delta^{18}O$ 值可以反映流体源的氧同位素组成。同一矿床流体 $\delta^{18}O$ 值的小范围变化可以由温度变化及流体相分离作用产生（Higgins 和 Kerrich，1982），而不必借助于不同来源流体的混合。因此，与碳同位素相似，氧同位素也暗示一个矿床以至一个地区剪切带的成矿流体来自一个比较均一的流体库。

氢同位素数据相对于氧同位素来说少一些。加拿大太古宙金矿成矿流体的 δD 值为 -30‰～-70‰，澳大利亚太古宙金矿床的约为 -56‰左右，中国四道沟金矿床的为 -62.6‰，玲珑金矿床的为 -62‰～-93‰。

在 $\delta^{18}O$-δD 图解（图 14-12）上，太古宙脉金矿床成矿流体与变质水及原生岩浆水部分重合，说明剪切带的成矿流体既可能是变质流体，也可能是岩浆流体。靠氧、氢同位素是无法将这二者分开的（Kerrich，1989b）。由深部循环的地表水及沉积岩中的同生水演化而成的建造卤水也可以达到变质水及原生岩浆水的 $\delta^{18}O$-δD 组成范围（如 Alberta 卤水，图 14-12），但是这种卤水的盐度必定很高，与流体包裹体观察到的低盐度特征不符。

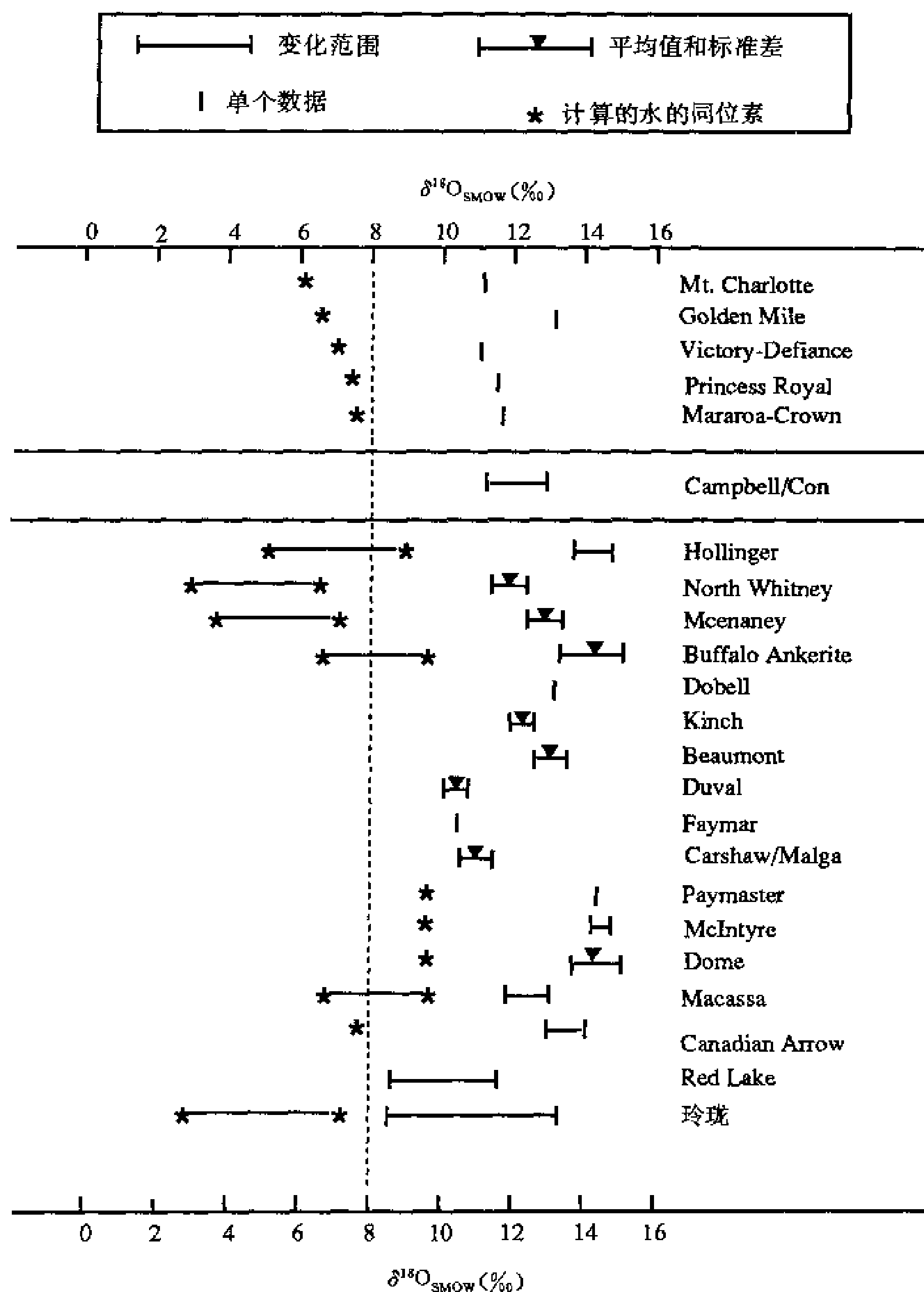


图 14-11 加拿大 Superior 省、Slave 省和澳大利亚 Yilgarn 地块某些金矿及中国玲珑金矿含矿石英脉石英的 $\delta^{18}O$ 以及计算的流体的 $\delta^{18}O$ 的变化范围及平均值

（据 Colvine et al.，1988 年资料，有补充）

3. 硫同位素

流体的硫同位素组成可以根据硫化物矿物的 $\delta^{34}S$ 值推算。硫化物的 $\delta^{34}S$ 值取决于流体的总 $\delta^{34}S$ 值以及温度、E_h、pH等条件。在氧化条件低于 SO_2/H_2S 边界的情况下，硫

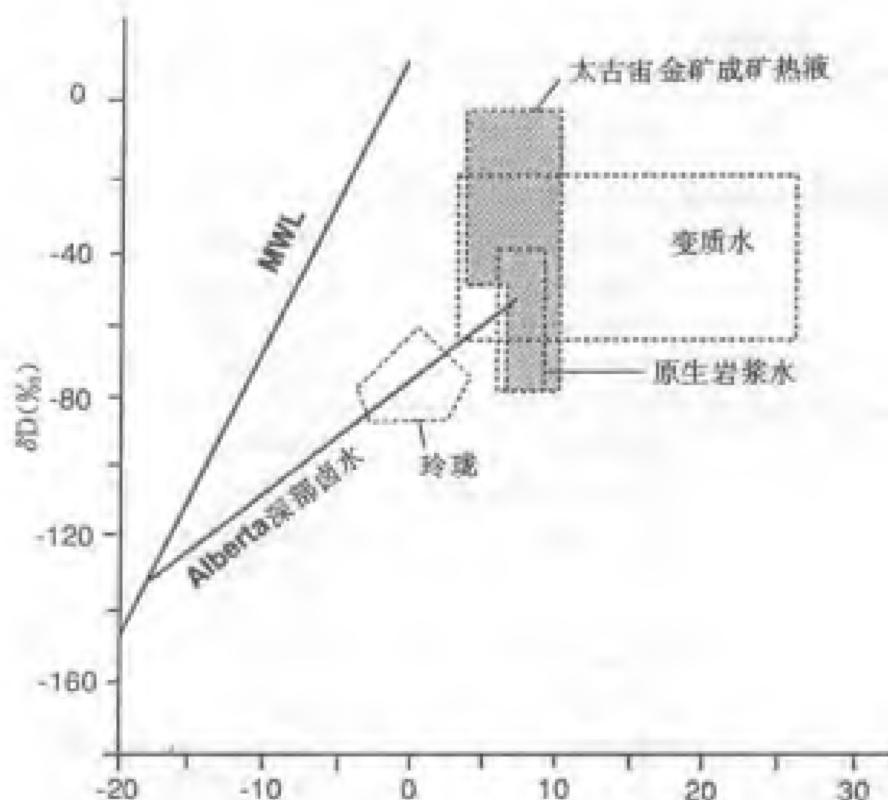


图 14-12　太古宙剪切带金矿床成矿热液的 δD-$\delta^{18}O$ 变化范围及其与原生岩浆水和变质水的关系，兼示玲珑金矿的 δD-$\delta^{18}O$ 变化范围

（据 Kerrich 1989b 资料，有补充）

化物的 $\delta^{34}S$ 值可以近似地代表流体的 $\delta^{34}S$（Ohmoto 和 Rye，1979）。

图 14-13 表示了加拿大和西澳大利亚一些太古宙金矿床黄铁矿和磁黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值的变化范围，也包括了中国的玲珑、河台、四道沟等金矿的硫化物的同位素组成。可以看出，大部分在 0‰～6‰之间，也有一些矿床明显偏低，如澳大利亚的 Golden Mile 金矿的 $\delta^{34}S$ 值为 −8‰～−2‰左右，加拿大的 Canadian Arrow 金矿为 −13‰～−6‰。

对于 $\delta^{34}S$＝0‰～6‰的流体，一般认为是来自岩浆或来自对已结晶的火成岩石的淋滤或去硫作用，因为太古宙火成岩的 $\delta^{34}S$ 值绝大部分在零值附近（Colvine et al.，1984）。但是，对热液沉积物中的硫化物的去硫作用也可能产生 0‰～6‰范围的 $\delta^{34}S$，如 Superior 省太古宙热液变质沉积岩的 $\delta^{34}S$ 值为 −6‰～8‰，中值为 2.5‰（Strauss，1986）。不论是火成岩还是热液沉积岩，对它们的去硫作用都可能是伴随变质作用而发生的。

因此，和碳、氢、氧同位素一样，硫同位素特征也不可能成为判断热液是岩浆来源还是变质来源的根据。而且，地幔去气作用也不能排除。

三、流体的微量元素特征

根据上面的讨论可知，稳定同位素方法很难用于判断流体的岩浆成因和变质成因。而

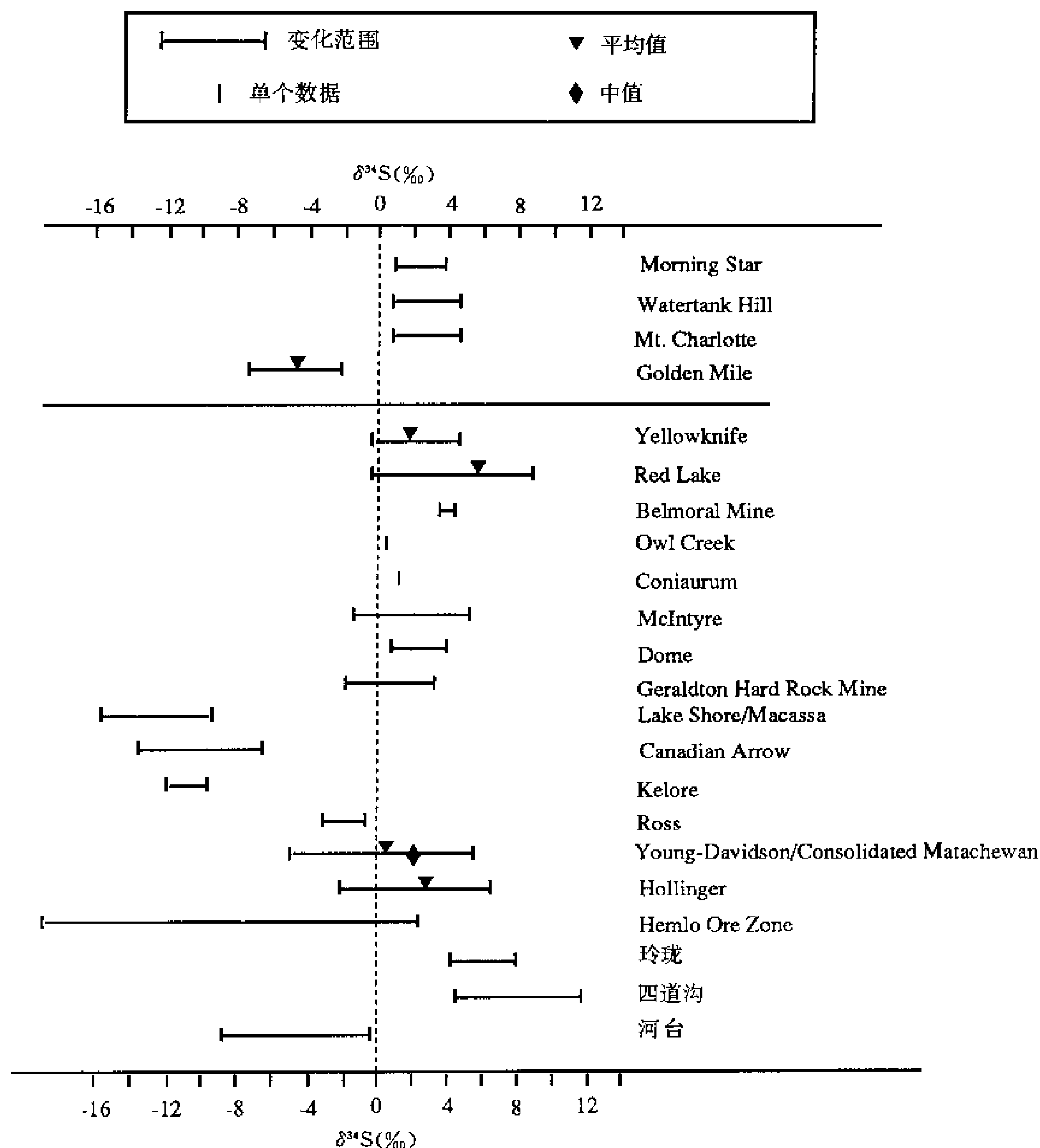


图 14-13 加拿大及西澳大利亚某些太古宙金矿床黄铁矿和磁黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值的变化范围、平均值或中值，兼示中国玲珑、河台、四道沟金矿的 $\delta^{34}S$ 值的变化范围

（据 Colvine et al. 1988 年资料，有补充）

且，其他成因也不可能完全排除。因此，对流体微量元素的研究，也引起了重视。

Kerrich（1989b）选择了亲石元素（K、Rb、Sr、Ba、Li、Cs）及 S/Se 比值作为剪切带金矿成矿热液来源的示踪剂，因为这些元素在岩浆演化过程中发生有规律的变化，与变

质过程有一定的区别。这种区别有可能在剪切带的热液蚀变产物的微量元素特征中得到反映。绝大部分剪切带金矿床的蚀变带具有富K、富S的特点，这为用亲石元素及S/Se比值作为示踪剂提供了可能。

总的来说，剪切带金矿床具有富集亲石元素的特点。这一特点与围岩（在太古宙绿岩带，主要是镁铁质、超镁铁质岩）形成鲜明的对照，并且成为“岩浆热液成因”或“麻粒岩化热液成因”的依据之一，因为岩浆热液具有富集亲石元素的特点，而麻粒岩（特别是太古宙的麻粒岩）具有明显的亏损亲石元素的特点。这一特色被认为是麻粒岩化过程中“去亲石元素”的反映。这些被“去掉”的亲石元素连同H_2O、CO_2等一起，成为金的成矿流体的组成部分，并导致金矿床富集亲石元素。

但是，如果具体地分析各种亲石元素的分布规律以及它们之间的相关关系，就会发现许多与“岩浆论”或“麻粒岩化”不符的现象。图14-14是Abitibi绿岩带西部Kerr Addison金矿主要亲石元素的相关关系图。这个矿的主岩是超镁铁质岩，其原岩以贫亲石元素为特征，因此矿化及蚀变岩石的亲石元素特征受原岩的影响很小，能够反映成矿热液的特点。从图14-14可以看出，K与Rb、Ba的相关关系很好，而与Sr、Cs、Tl及Li的相关关系极差。实际上，Cs与Tl的含量总是很低，不因K的含量及蚀变强度而变化，基本上在$1\times10^{-6}\sim2\times10^{-6}$左右，已经接近检测极限。Li的含量为$5\times10^{-6}\sim120\times10^{-6}$，但与K的含量高低无关。据Kerrich（1989c），太古宙绿岩带的金矿床普遍具有上述特征，即K、Rb、Ba呈线性富集，K/Rb、K/Ba比值接近或超过地壳平均值（分别为285和51）（图14-15）；由于Cs不富集，所以K/Cs比值大大超过地壳平均值（9130）。这些特征与岩浆来源热液明显不符，后者随着岩浆演化K/Rb、K/Li、K/Cs、K/Tl逐渐降低，明显低于地壳平均值，而Rb/Sr、K/Ba比值则正好相反，明显高于地壳平均值。这些特征也与麻粒岩化观点不符，因为麻粒岩化过程中如果发生了大离子亲石元素的亏损，那么，Cs和Rb比K应该亏损得更厉害，而Ba则应比K亏损小一些，由此产生的热液应该以低K/Rb、K/Cs及高K/Ba比值为特征，实际情况正好相反。Kerrich（1989b）认为，角闪岩相变质作用所产生的变质热液可能具有上述特点。

S和Se的比值作成矿热液示踪剂的主要依据是这两个元素在岩浆过程中性质相似，所以在球粒陨石及幔源岩浆中S/Se比值一般在2000～4000范围内，而在表生过程中，Se不如S^{6+}的活动性强，所以沉积岩以及整个地壳的S/Se比值都比地幔的大（图14-16）。目前有关剪切带金矿床S/Se比值的可靠资料还不多，但据Kerrich（1989b）的初步总结，它们明显大于2000～4000的范围。例如，Abitibi绿岩带的Canadian Arrow金矿的S/Se比值为50000～100000。由于太古宙绿岩带中被认为与金矿有关的侵入岩（英云闪长岩、奥长花岗岩和花岗闪长岩）是玄武质岩石熔融的结果，而被认为是金矿与地幔过程有关的指示物的煌斑岩，更是地幔来源的岩浆岩，两者都应具有低的S/Se比值。因此，金矿床高S/Se比值的事实也不支持岩浆热液说和地幔去气说。

综合以上关于剪切带金矿成矿热液的主要成分、稳定同位素及微量元素特征的讨论，可以看出，对于剪切带成矿流体的来源，目前尚没有统一的意见。在四种可能的来源（即变质热液、岩浆热液、地幔去气与下地壳麻粒岩化热液、深部循环的地下水）中，前三种来源都有各自的地球化学依据，不可能完全排除。第四种来源（Nesbitt et al.，1986）没有得到大多数研究者的赞同，因为氧同位素的均一性及高$\delta^{18}O$值的特征要求地表水在深

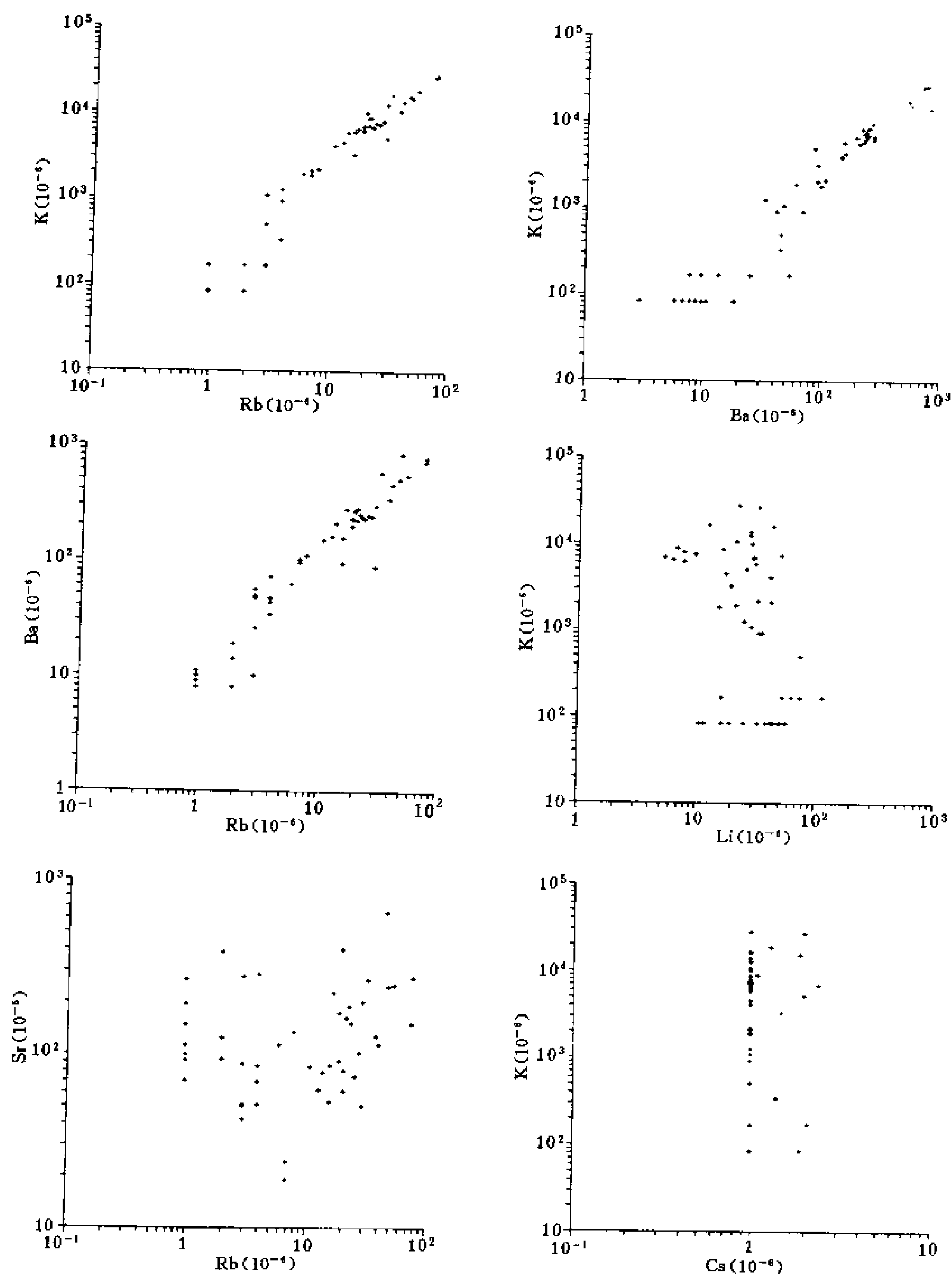


图 14-14 加拿大 Abitibi 绿岩带 Kerr Addison 金矿床某些亲石元素相关关系图

(Kerrich, 1989b)

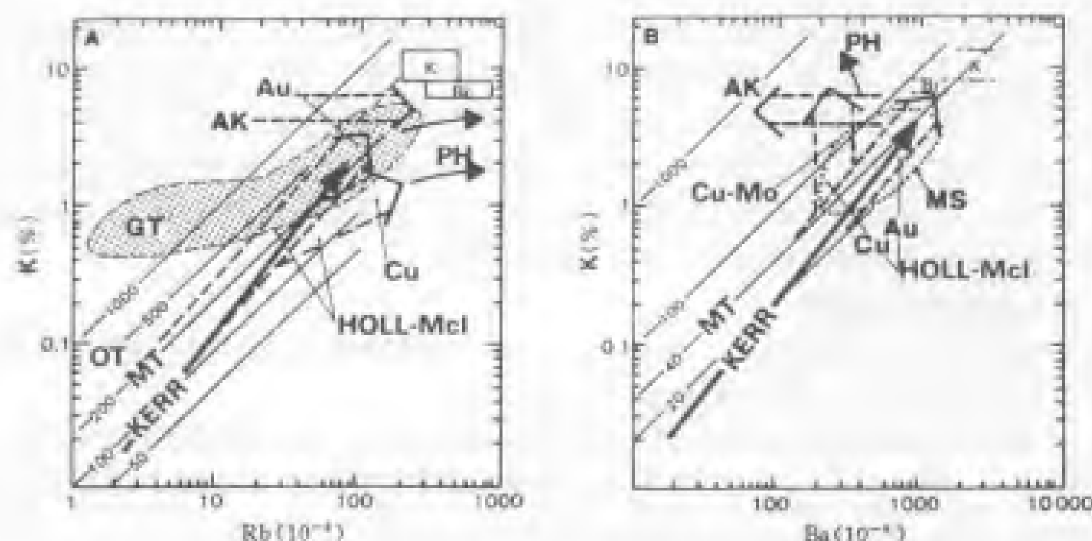


图 14-15　某些岩浆系统、变质系统、成矿系统的 K-Rb（A）和 K-Ba（B）关系图

（据 Kerrich，1989c）

MT—总趋势；OT—大洋拉斑玄武岩；PH—伟晶岩、热液；AK—纽芬兰 Ackley 花岗岩（具 Mo 或 Sn、W 矿化的分异花岗岩）的变化趋势；GT—麻粒岩趋势；Ms—变质岩区域；KERR —Kerr Addison 金矿钾化蚀变带；HOLL-McI—Hollinger-McIntyre 金矿的钾化蚀变带；Au、Cu、Cu-Mo—Hollinger-McIntyre 金矿床的金矿化、铜矿化及铜钼矿化区段各自的变化趋势；Bi—黑云母区；K—钾长石区

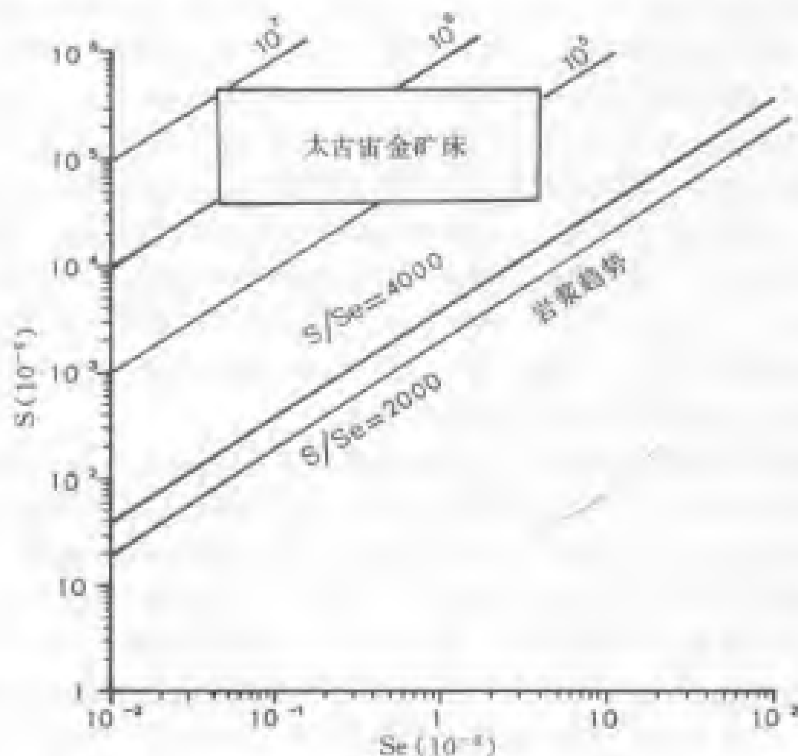


图 14-16　太古宙金矿床 S、Se 变化范围及其与幔源岩浆 S、Se 变化趋势的比较

（Kerrich，1989b）

部循环的时间充分地长，这势必形成高盐度的卤水，与剪切带流体的低盐度特征不符，另外流体的高压特征也排斥地表水循环的模式。微量元素特征似乎排斥岩浆热液和地幔去气-麻粒岩化热液假说，但应该注意到微量元素的资料目前还很有限，而且微量元素在热液与矿物之间的分配目前还缺乏足够的实验依据。不同来源流体的混合也是可能的，因为不同地质过程（岩浆作用、变质作用、岩浆去气-麻粒岩化作用）可能同受区域性剪切带的制约。根据同一矿床或地区流体同位素特征的均一性，这种混合作用可能发生在流体进入剪切带之前，即在剪切带下面存在一个均一的流体库。

四、流体的物理化学特性

流体的物理化学特征包括温度、压力、E_h、pH、相状态等。这里讨论与剪切带的动力过程关系较密切的温度、压力和相状态，尤其是后者。

对16个受剪切带控制的金矿床的流体包裹体的研究表明，均一温度基本上在200～400℃的范围内（参见表14-1）。大量研究资料表明，成矿流体进入剪切带的扩张空间时发生了相分离，因而这个温度范围可能代表流体的实际温度。例如Wood et al.（1986）根据流体包裹体研究确定Abitibi绿岩带Hollinger-McIntyre金矿主成矿阶段的包裹体均一温度为280℃左右，并根据流体的不混溶特征认为这个温度代表了真实的流体温度。Kerrich（1989b）统计了16个剪切带金矿床的同位素平衡温度，主要落在270～340℃范围内，与流体包裹体的结果相符。有些剪切带金矿流体的温度大大高出上述范围，如美国内华达州的Ruby山脉的某些剪切带流体，达580～620℃。

剪切带成矿流体压力的估计范围较大。对16个受剪切带控制的金矿床的流体包裹体的研究表明，其流体压力为$1.5\times10^8\sim4.5\times10^8$Pa，对应于4～16km的深度。Kerrich（1983）对主要剪切带金矿床流体压力的估计是$2\times10^8\sim3\times10^8$Pa，对应于8～12km深度；Brown（1986）计算的流体压力可以高达7×10^8Pa；Spooner et al.（1987）根据流体包裹体研究估计Hollinger-McIntyre金矿的流体压力仅为500×10^5Pa左右，对应于1.9km左右的深度。流体压力的变化是符合剪切带对流体的控制的动力机制的，正是流体压力差引起流体的迁移。即使在同一深度上，流体压力在水平方向上也有变化，表现在剪切带内扩张空间的流体压力较小，相分离作用显著，而两侧蚀变带的流体压力较大，相分离作用不明显（Guha et al.，1979）。因此，严格地说，流体压力与深度没有直接的对应关系，因为流体压力可以是静水压力、静岩压力、介于静岩与静水压力之间的压力或超静岩压力，根据不同压力状态所计算出来的深度相差极大。

液体相分离是剪切带成矿流体的一个普遍特征（参见表14-1）。这个特征主要是从流体包裹体研究中总结出来的，具体地表现为两种（或两种以上）不同成分的流体包裹体共存于同一裂隙或晶体中，或分别产在不同裂隙中，具有相近的均一温度，但盐度和CO_2含量相差甚大。典型的有三种成分的包裹体，即富CO_2包裹体、H_2O-CO_2包裹体和富H_2O包裹体，前者盐度低，后者盐度高，而H_2O-CO_2包裹体的盐度介于二者之间。我们对Ahitibi绿岩带的Sigma、Norbeau及Tadd金矿床和我国山东玲珑金矿的流体包裹体进行了系统的研究，发现上述三种类型的包裹体都存在，而且还有一些H_2O-CO_2-CH_4包裹体。包裹体的类型在剪切带内的脉体中比在两侧蚀变带中复杂一些，即两个端元成分（富CO_2和富H_2O）的包裹体多一些，而两侧蚀变带中H_2O-CO_2包裹体多一些。这一多种包裹体共生的现象是流体相分离的结果，即流体由原来的单相（H_2O-CO_2-NaCl及少量CH_4）

变成二相（富 CO_2 相和 H_2O-NaCl 相），相分离后的两个单元的流体和相分离前的流体（由于分离不彻底造成）一起在矿质沉淀的时候或稍后被捕获，就形成了多种包裹体的共生。

除了传统的冷、热台手段外，我们首次用固体探针质谱仪（solid probe mass spectrometry）（见 Guha et al.，1990）对 Sigma、Norbeau、Tadd 及玲珑等金矿床的流体包裹体进行了分析（Guha et al.，1991；卢焕章，1991）。这种方法的最大优点是装包裹体样品（要求数量极少，大约 0.0005g 即可）的探头与离子化腔之间的距离极短，所以可以准确地测出包裹体爆裂时的温度以及与这一温度对应的"瞬间"释放出来的气体的成分。此法应用的前提是在镜下看到三种不同的包裹体组合。三种类型包裹体共存于同一裂隙中时，应将不同裂隙的包裹体切割下来分别进行分析。由于所要求的样品量极少，所以分离样品的工作量并不太大。在质谱仪上所得出的不同成分（CO_2、CH_4、H_2O、C_2H_6、H_2S、N_2、CO 等）的峰值图上，可以看出不同温度条件下各种成分比例的变化。

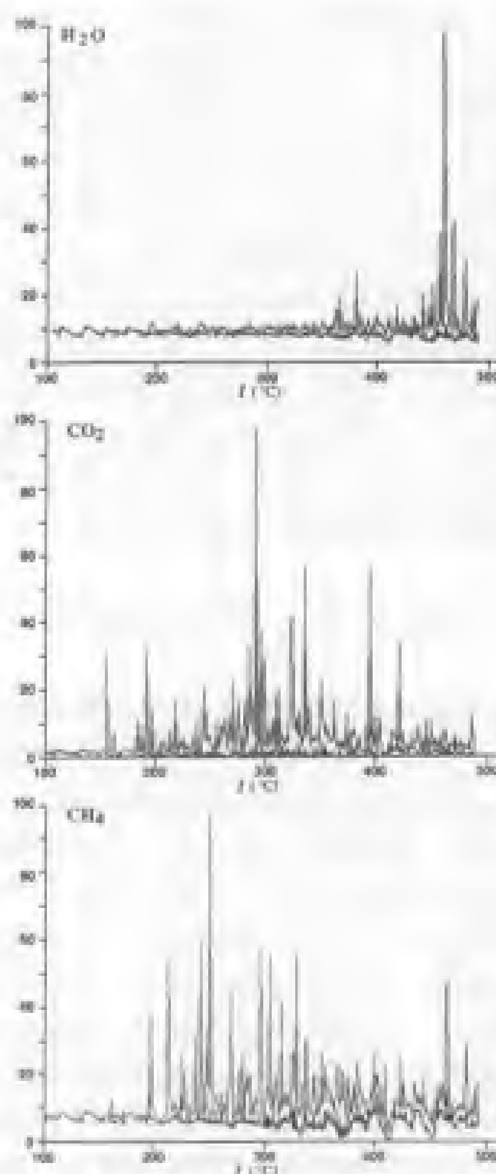


图 14-17　Sigma 金矿石英脉中同一世代包裹体的 CO_2、CH_4 和 H_2O 含量峰值图
（由固体探针质谱仪测定）

图 14-17 是 Sigma 金矿石英脉中同一世代包裹体的 CO_2、CH_4 和 H_2O 含量峰值图。横坐标是温度，纵坐标为该组分的相对浓度（即以其最大峰值为 100）。从图上可以看出，随着温度的上升，在不同温度时所释放出的包裹体成分是不同的：当温度在 250℃ 左右时，CH_4 大量释放，同时放出少量 CO_2，而几乎没有 H_2O；当温度上升到 295℃ 左右时，CO_2 大量释放，同时有中等量的 CH_4，而 H_2O 仍然很少；当温度升到 460℃ 左右时，H_2O 大量释放，而只有少量的 CO_2 和中等量的 CH_4。由此可见，所测样品中至少存在二类包裹体，一类是富含 CO_2 和 CH_4 而几乎不含 H_2O 的包裹体，另一类是富含 H_2O 而少含 CO_2 及 CH_4 的包裹体。由于在显微镜下已经明确看出这些包裹体是属于同一世代的共存于同一裂隙中的包裹体，因此这种成分的极端分异反映了矿质沉淀时存在两种流体。如前所述，这正是流体相分离的表现。应该指出的是，同一世代的包裹体具有相似的均一温度，但爆裂温度却因包裹体成分（还有其他很多因素，见 Hladky 和 Wilkins，1987）不同而异。否则，如果不同成分的包裹体同时爆裂，在峰值图上就分不开了。因此，在应用这种方法之前，必须在显微镜下进行充分的研究，特别是要注意选择同一世代的包裹体并且排除"卡脖子"的可能性。这种包裹体可以是原生的（如

产在同一晶体的某一生长环带上)，也可以是次生或假次生的，即产在同一裂隙内。

前已述及，流体相分离是剪切带金矿的普遍特征，这种特征反映了剪切带对成矿作用控制的最基本的一个方面。流体相分离倾向于发生在流体压力突降的地方（池国祥、卢焕章，1991)，而剪切带的扩张空间正好提供了这样的条件。相比之下，剪切带两侧围岩的破碎程度及扩张空间小一些，因此流体压力下降幅度也小一些，反映在流体包裹体特征上，就是流体不混溶程度低（Guha et al.，1991)。可见，流体相分离特征进一步支持了上述剪切带扩张空间流体压力下降作为剪切带流体迁移的基本动力之一的模式（地震泵吸模式及断层阀模式)。另一方面，流体相分离又是造成矿质沉淀的重要机制，这与流体相分离时去 CO_2 作用造成的液相 pH 值升高关系最为密切（Drumond 和 Ohmoto，1985)。在 Sigma 金矿，还发现自然金与富 CO_2 包裹体和富 H_2O 包裹体共存于同一裂隙中的现象 (Robert 和 Kelly，1987)。可以说，剪切带的扩张空间在把成矿流体“吸”上来的同时，已经为成矿物质的沉淀准备好了条件。

第五节　剪切带的控矿机理及其在找矿上的应用

从前面几节的讨论可以看出，剪切带对成矿作用的控制是十分重要的。对大多数太古宙绿岩带的金矿床来说，第一级（区域性剪切带与金矿的分布）和第二级（剪切带与矿床产出）及第三级（剪切带次级构造与矿体产状）的控制都与剪切带有关，不论其围岩是什么。但是，我们同时又注意到，不是所有剪切带都有矿，而且对于有矿的剪切带来说，矿化也不是均匀地分布的。于是，我们又回到了引言部分提出的问题：什么剪切带有矿，什么剪切带无矿？在矿化剪切带中，什么构造部位有矿，什么构造部位无矿？显然这些问题还远未解决，但根据前面的讨论，我们可以得出一些初步的结论。

首先，一个剪切带是否有矿，关键在于它是否有成矿流体来源。这就得考虑剪切带发育的地质背景。例如，太古宙地壳从总体上说比其他时代的地壳更富含金，所以太古宙的剪切带总的来说比其他时代的剪切带更可能有矿化。具体到某一块太古宙地壳（如 Superior 省)，金矿绝大部分产在绿岩带中，因此绿岩带中的剪切带比片麻岩带中的剪切带更可能有金矿化。再具体到绿岩带的某一部分，具有很长演化历史（尤其是在绿岩带的火山活动阶段，即绿岩带的张开阶段，就有生长断层存在的剪切带)、规模大、切割深的区域性剪切带及其次级剪切带更可能有矿，因为不论成矿热液是变质成因、岩浆成因还是地幔去气-麻粒岩化成因的，都更可能沿这种剪切带聚集。更进一步，如果具体到一个矿化区，则成矿热液的具体来源显得很重要。例如，如果成矿热液来自岩浆侵入体，那么在侵入体周围的与侵入体相连的剪切带比远离侵入体的剪切带更可能有矿。可惜，到目前为止，还没有一套行之有效的区分剪切带成矿流体来源的方法，多种来源的可能性不能排除。因此，在实际应用过程中，经验性的观察还起很大的作用。例如，在 Abitibi 绿岩带的 Val d'Or 地区，一系列的金矿床在 Bourlamaque 侵入体的周围及侵入体内分布，因此，尽管成矿热液属变质成因或地幔去气-麻粒岩化成因的可能性不能排除，但是将该岩体内及其周围的剪切带列为重点的勘察对象这一做法隐含着成矿热液可能来自岩体的观点。

其次，在成矿热液来源不能明确确定的情况下，蚀变产物作为剪切带成矿热液活动的标志，成为重要的找矿标志。不管成矿热液属于何种来源，都以含 CO_2 高为特征，在蚀

变作用方面表现为以碳酸盐化特别是铁白云石化为显著特征。这种蚀变作用在地表表现为铁锈色的风化面，很具特色。但是，有蚀变作用也不一定有矿化，有必要进一步深入研究。例如，Guha et al.（1991）用蚀变岩中的流体包裹体的$CO_2/H_2O-X_{CO_2}$图解，有效地区别了Tadd金矿点及Hollinger-McIntyre金矿的有矿蚀变和无矿蚀变，这种方法可以用到对剪切带含矿性的评价上。

第三，实际观察、理论推测及对流体包裹体的研究结果都一致地表明，剪切带的扩张空间，既对"吸引"成矿流体提供了部分动力，又为矿质沉淀提供了条件（包括流体相分离及由于渗透率提高而增进的水-岩反应）。因此，寻找和鉴别剪切带的扩张空间，是寻找剪切带矿床的重要步骤。一般来说，剪切带拐弯处、次级剪切带与主剪切带交汇处以及两组同一级别剪切带的交汇处，容易产生扩张空间。作为一个比较成功的例子，这里引述Val d'Or地区Bourlamaque侵入体内剪切带金矿的勘察过程。该侵入体内已发现的两个矿床是Ferderber金矿床和Dumont金矿床，其中Ferderber金矿是1975年根据地球物理异常发现的。这两个金矿都产在北东向的剪切带内。后来Vu（1990）通过卫星照片、航空照片解译及地表揭露，发现该侵入体内发育多组北东向和北西向的剪切带，而已知的两个矿床正好产在两组剪切带的交汇处（图14-18）。根据这个发现，Vu（1990）将所有两组剪切带的交汇处都作为重点找矿对象。经过初步勘探，在其中的三个交汇点找到了金矿化带，它们都有开采价值（图14-18）。

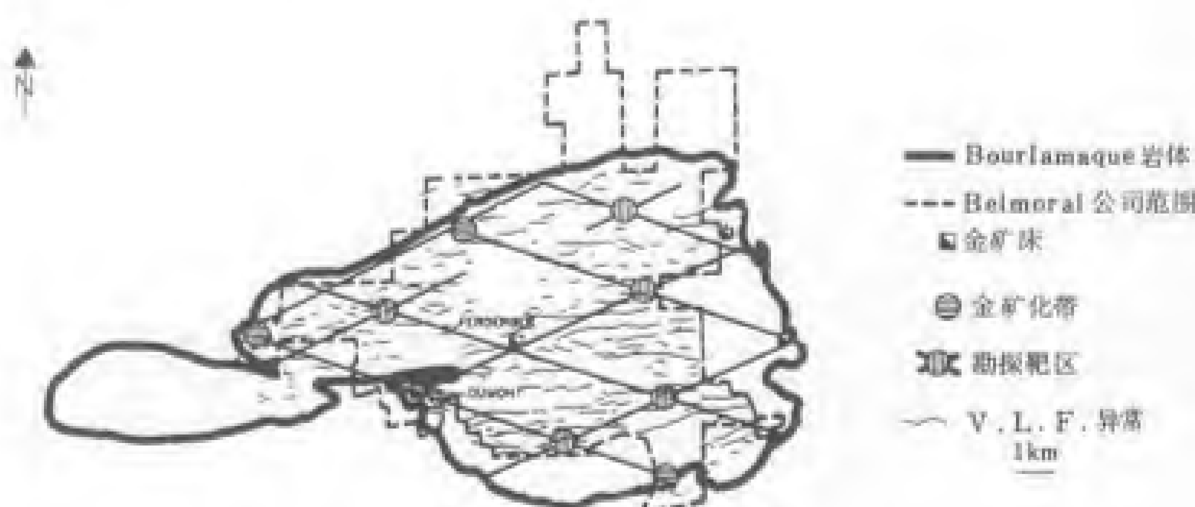


图14-18 Abitibi绿岩带Val d'Or地区Bourlamaque侵入体内金矿床及矿化点的分布与两组剪切带交叉点的关系，兼示找矿勘探靶区
（据Vu，1990）

第四，剪切带内矿体的产状具有一定的规律性。例如，Sigma金矿的矿床分为两类，即水平脉和垂直脉（图14-7），前者对应于张性裂隙，可以延伸到剪切带外几十米远的围岩中，后者对应于C剪切面，产于剪切带中央。了解这个规律后，对于矿床的勘探和开采都大有益处。作为借鉴，这种矿体排列规律还可以应用到其他矿床的找矿勘探中。又

如，矿体的富矿部位往往发育在两组剪切带次级构造（如C面与R面、C面和E面等）的交汇部，这对于矿床的勘探和开采也是很重要的。在总结了已知矿体与剪切带次极构造的关系以后，对于可能存在的盲矿体的产出部位及产状也可以进行预测。

第五，剪切带的矿化类型与剪切带类型（脆性、脆-韧性及韧性）有关，而后者又与深度有关。一般来说，剪切带上部脆性特征较强，而下部韧性更强。相应地，上部更易形成脉状矿化，下部易形成浸染状矿化。根据Colvine et al.（1988）提出的剪切带金矿化理想垂直分带模式（图14-5），在细脉、水力成因角砾和渗漫性蚀变矿化带的下面可能存在大脉状（局部浸染状）矿化，面在大脉状矿化的下面，有可能存在以浸染型为主的矿化。例如，Qiu和Wang（1989）就预测玲珑金矿下面可能存在焦家型金矿。应该注意的是，Colvine et al.（1988）的垂直分带模式完全是理想化的，目前还没有找到一个具有这种完整分带的矿床实例。此外，Colvine等的分带模式的最上部和最下部的矿化特征有某些相似之处（细脉状矿化），必须从剪切带变形特征及矿化分布特征上加以区别。还应注意的是，剪切带的类型不仅与深度有关，还与岩性等其它因素有关，面且，同一类型的剪切带及矿化可以延深几公里（如Sigma金矿的脆-韧性剪切带及大脉状矿化延深近2km）。这些都是剪切带矿化分带模式在具体应用上应该考虑的问题。

第十五章　包裹体研究在矿床地球化学研究中的应用

第一节　矿物包裹体在各类矿床中的应用

国内外对矿物中包裹体进行了大量的研究工作。研究资料表明，包裹体研究对于解决地球化学作用过程物理化学条件、矿床及岩石形成机制、元素迁移形式及富集条件、盲矿体的找寻有着重要指导意义。尤其是近20年先进的分析技术的发展，如电子探针、离子探针、激光拉曼光谱、扫描电镜、同步辐射加速器的X射线荧光分析、红外光谱等在包裹体微区微量成分分析方面获得应用，使包裹体研究产生了一个飞跃，为其在矿床地球化学中的应用创造了良好的条件。

一、岩浆矿床

包裹体研究在岩浆矿床中主要用来探讨其形成的物理化学条件，如温度、压力、介质成分等，为解决矿床成因提供依据。文献中报道较少，结合我们过去工作及文献资料，现分述如下。

1．铬铁矿形成的物理化学条件研究

铬铁矿矿床是典型岩浆矿床。彭礼贵（1987）❶ 对新疆西准噶尔地区铬铁矿进行的研究表明，该区铬铁矿多产于阿尔卑斯型铁质超基性岩体中的基性程度高的纯橄榄岩中，在各类矿石的铬尖晶石中发现晶质硅酸盐熔融包裹体和晶体-流体包裹体，呈主矿物负晶形态，大小为10～20μm。晶体-流体包裹体中包含有橄榄石、辉石、尖晶石等矿物，挥发组分有H_2O、CO_2、CO、N_2、H_2、CH_4等。矿物包裹体测温表明，稀疏—中等浸染状矿石形成温度为713～1200℃，稠密浸染—致密块状矿石和豆状矿石形成温度为713～1000℃。研究成果表明，该区铬铁矿是由镁铁质超基性岩浆分异而成的富含挥发组分的成矿熔浆团，在713～1200℃温度下形成的不混熔岩浆在降温极为缓慢的深源环境中通过结晶分异形成的。

此外，近期国外对铬铁矿包裹体的成因提出了一些新的见解。Horn等（1989）运用显微测温和其它分析技术如拉曼探针（FT-IR探针）、扫描电镜等方法对Troodos超基性岩浆矿床中铬铁矿的包裹体进行了研究，发现其中有二相水溶液包裹体，并证明含有H_2和CH_4。因此，认为该铬铁矿矿床是在一个强还原环境下经热液交代作用而形成的。对超镁铁质岩浆矿床进行深入的矿物包裹体研究有利于我们正确地认识其成因。

2．与玄武岩有关的宝石矿床的成矿物理化学条件研究

近年我们对海南蓬莱蓝宝石、红锆石矿床进行了研究。该矿床主要属于第四纪残坡积矿床，部分为洪冲积砂矿。矿床的形成主要与区内基性火山岩的风化剥蚀有关。

---

❶ 彭礼贵（1987），矿物中包裹体研究（上），第二届全国包裹体和成岩成矿实验学术会议论文摘要。

区内火山活动主要表现为中心式喷发、喷溢，火山口沿南北向断裂分布。对副矿物的研究表明，区内火山岩无论是基性熔岩还是火山碎屑岩都含有蓝刚玉与红锆石。人工重砂测量表明，其中的蓝刚玉含量为 2.60×10^{-6}，红锆石的为 92×10^{-6}，因此确定该套火山岩为蓝宝石及红锆石的原生赋矿岩石。

(1) *宝石中包裹体特征* 该区蓝宝石、红锆石中包裹体的含量影响到宝石质量，一般质量较差、透明度较差的样品包裹体较多。据包裹体相态特征可以将它分为固体包裹体、熔融包裹体、熔融-流体包裹体及少量气液包裹体。①固体包裹体（C_{Si}、C_{Fe-Si}、A_{Fe+Si}）❶，蓝宝石晶体中常含有副矿物锆石、铌钽铁矿、钛铁矿，红锆石中主要是单相铁质硅酸盐（$A_{Fe,Si}$）及磷灰石；②熔融包裹体（$A+G+C_{Si}$、$C_{Si}+G$、$A_{Si}+G$），是该区蓝宝石、红锆石包裹体的主要类型，大小为 $0.n\sim30\mu m$，蓝宝石中常含有晶质及非晶质熔融包裹体，气相占 5%～10%；③熔融-流体包裹体（$A_{Si}+L_{CO_2}+G$、$A_{Si}+L_{CO_2}$、L_{CO_2}），主要表现为各种相态比例悬殊，熔融包裹体与气-液相包裹体共存，具沸腾相的特点，气相比例为 5%～20%，在蓝宝石中居多。

(2) *蓝宝石、红锆石形成温度及其成因* 利用1350高温加热台测定了蓝宝石、红锆石原生熔融包裹体温度。前者初熔温度为 760～825℃，均一温度为 1125～1265℃；后者始融温度为 770～820℃，均一温度为 1000～1100℃。蓝宝石包裹体气相成分主要为 H_2、CO_2、CO、CH_4，具有还原环境的特征，与碱性玄武岩中尖晶石、二辉橄榄岩中橄榄石包裹体气体成分相近。

上述包裹体研究成果表明，该区蓝宝石、红锆石是在地壳深部高温高压（1000～1260℃，$19\times10^8\sim22\times10^8$Pa）还原条件下，在富铝的镁铁质岩浆中结晶的。该区新生代以后琼北断陷盆地具有大陆裂谷性质，在地壳张裂环境下，下部地壳及上地幔局部熔融，造成早期富硅质石英拉斑玄武岩浆的大量喷发。在深部岩浆房中，在局部富 Al_2O_3 岩浆中形成蓝刚玉，在富硅的岩浆中形成红锆石巨晶矿物。当上地幔再次发生部分分熔形成碱性玄武岩浆后，蓝宝石、红锆石及二辉橄榄岩包体中的橄榄石巨晶等一同被带出地表，并在玄武岩红土化作用过程中作为风化残留矿物被搬运到山谷而形成坡积和冲积型砂矿。

3. 新疆可可托海伟晶岩矿床形成的物理化学条件研究

对新疆可可托海伟晶岩 3 号脉，国内外学者进行了大量研究，关于其成因有不少争论。对 3 号脉及湖南幕阜山绿柱石伟晶岩矿物中包裹体的研究表明其为熔融包裹体，这为探讨矿床成因及形成机制提供了有力证据。

(1) *地质特征* 3 号脉位于富蕴地背斜褶皱带片麻状黑云母微斜长石花岗岩体顶部辉长-闪长岩体内。该矿脉具典型同心环带状构造，从外向内可分九个结构带：Ⅰ—文象及变文象结构带；Ⅱ—糖粒状钠长石带；Ⅲ—块状微斜长石带；Ⅳ—白云母-石英带；Ⅴ—叶钠长石-锂辉石带；Ⅵ—石英-锂辉石带；Ⅶ—白云母-薄片状钠长石带；Ⅷ—薄片状钠长石锂辉石带；Ⅸ—核部块状石英带。

(2) *包裹体特征* 熔融包裹体（$C_{Si}+G$、$A_{Si}+G$）：大部分在石英中分布，少量在微斜长石中，大小 $n\sim20\mu m$，气相占 5%～7%，个别达 40%，呈不规则状，圆形、蠕虫

---

❶ C——晶质，A——非晶质，G——气相，L——液相，Si——硅质，Fe+Si——硅铁质。

状。3号脉矿物中存在熔融包裹体[1]，文献中未见报道，这一发现为该伟晶岩浆具熔体-溶液性质提供了重要佐证。流体及气-液相包裹体（$L+C_{Si}+G$）：多在石英及绿柱石、电气石、黄玉中分布，在黄色绿柱石中平行C轴排列，结晶相约占15%，气相占10%～20%。气体常呈棕色，可能为有机气体。液相包裹体（L+G）中气相占15%～20%，部分液相包裹体含20%的液态CO_2。上述包裹体特征表明，从熔体中分离出了流体相，其中含CO_2及有机质。

(3) 包裹体均一温度测定　利用高温加热台及淬火法进行了熔融包裹体均一温度测定，结果是Ⅲ带长石中包裹体的为930～1140℃，Ⅳ带为1000℃，Ⅸ带为1100℃。由外带至内带从熔融体中析出矿物的温度相差不大，表明伟晶岩浆入侵后，在一个相对稳定的恒温条件下经分异形成了伟晶岩脉。利用高温加热台及爆裂法进行了气液流体包裹体温度测定，结果是Ⅰ带为340～610℃，Ⅱ带为360～670℃，Ⅲ带为340～570℃，Ⅳ带为210～410℃，Ⅴ带为300～600℃，Ⅵ带为350～520℃，Ⅶ带为340～400℃，Ⅷ带为300～590℃。部分熔融-流体包裹体均一温度达800℃，各带次生气液相包裹体均一温度为100～300℃。绿柱石集中于Ⅱ带及Ⅳ带，其形成温度为200～460℃。锂辉石为300～340℃。

(4) 矿物中包裹体微量气体及成矿溶液成分　从各带选择了13个样品进行微量气体分析及部分液相成分分析（表15-1），结果表明各带微量气体含量具$H_2O>CO_2>CH_4$的特征，液相成分中$Na>Ca>K$，$SO_4^{2-}>HCO_3^->Cl^->F^-$；pH=5.85～6.26，即成矿溶液近中性而偏弱酸性。

表15-1　3号伟晶岩脉成矿溶液成分（单位：10^{-6}）

样号	矿物	pH	E_h	电导率 ($\mu\Omega/cm\times10^2$)	K^-	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3-}	HCO_3^-	F^-	Cl^-
011	石英	5.85	108.91	0.18	0.25	0.42	0.27	0.08	0.08	3.32	0.62	0.12
012	石英	6.26	84.66	0.16	0.11	0.20	0.17	0.06	0.29	4.30	0.16	0.22
013	石英	6.53	68.69	0.16	0.14	0.18	0.16	0.04	0.01	5.05	0.062	0.37
H_2O	石英	6.56										

样品	矿物	SO_4^2	Na^-/K^-	Ca^{2+}/F^-	SO_4^{2-}/HCO_3^-	Cl^-/F	H_2O (mL/100g)	CO_2 (mL/100g)	CO+空气 (mL/100g)
011	石英	4.88	1.68	3.37	1.47	0.75	35.9	16.55	26.26
012	石英	12.19	1.8	2.83	2.83	1.37	17.14	15.54	17.29
013	石英	11.49	1.29	4	2.27	5.97	37.31	11.50	18.49

南京大学地球科学系赵梅芳、蒋浩深分析。

(5) 矿床成因讨论　前人对3号脉的成因认识有较大分歧。我们通过对矿物包裹体的研究，发现了熔融包裹体、熔融-流体包裹体与气液相包裹体的共存现象。结合本区伟晶岩广泛分布于古生代变质岩系中这一现象，我们认为3号伟晶岩脉的形成与本区古生代沉

[1] 李兆麟、王淑珍，1985，新疆可可托海伟晶岩形成的物理化学条件，全国伟晶岩学术会议资料。

积建造经历了海西、印支、燕山期强烈变质作用有关，尤其是海西期变质作用。基底沉积变质岩在高温、高压条件下可以重熔成富含水挥发分及稀有元素的独立伟晶岩浆，在有利构造条件下入侵形成伟晶岩。据上述包裹体特征，伟晶岩浆具熔体-溶液性质。此外，由于3号脉产于一个较稳定及围岩致密的地质环境，所以具熔体-溶液性质的伟晶岩浆能在缓慢降温条件下产生良好分异作用而形成环带状伟晶岩。熔体入侵温度为930～1140℃，随着温度下降，熔体向流体、气-液相演化，温度为340～690℃，成矿介质具Na-Ca-K-SO_4^{2-}-CO_3^{2-}-Cl^--F^-体系性质，中偏弱酸性，大部分稀有元素矿物在此温度范围内析出。晚期热液温度为100～300℃。在温度下降过程中伟晶岩浆可以形成固体-熔体-溶液、固体-液体平衡体系。在早期结晶的矿物之间可以形成粒间溶液，温度为100～690℃。脉中与稀有元素矿化有关的钠长石化交代作用是含矿粒间溶液对早期的微斜长石进行交代的结果。本区成矿物质主要来自基底。当产生熔融作用时，稀有元素从沉积变质岩中活化、转移并在伟晶岩浆中富集成矿。

湖南幕阜山绿柱石及海蓝宝石产于含稀有金属花岗伟晶岩中。我们首次发现该区各世代的绿柱石中均存在熔融-流体包裹体，最常见的为熔融包裹体与气液包裹体共存的类型。熔融包裹体与气液包裹体共存现象的普遍存在代表了成矿过程中体系不均匀的特征。包裹体测温结果表明绿柱石的形成温度为280～1000℃，海蓝宝石形成温度为180～550℃。结合其它方面资料，确定幕阜山绿柱石及海蓝宝石是在岩浆发生不混溶分溶过程中的碱性、高盐度、氧化性的NaCl(KCl)-CO_2-H_2O体系成矿环境中形成的。

二、热液矿床

国内外利用矿物中包裹体研究不同类型热液矿床形成的温度、压力、成矿溶液pH及E_h值、化学成分及挥发分含量等物理化学参数，已获得大量成果，这对解决矿床成因、成矿溶液来源、地球化学找矿等方面的问题有着理论和实践意义。

1．矿物包裹体相态特征与成矿条件的关系

内生金属、非金属矿床主要在气-液态条件下形成，因此包裹体相态特征为：G、G+L、L+G+C、G+L+C、L+G+nC。包裹体中相的比例受成矿溶液浓度、介质密度及成矿温度制约。在纯气态条件下形成的矿床（火山喷气）中主要是纯气相包裹体，G=100%；气成热液矿床（部分接触交代、火山热液矿床或热液矿床局部压力释放）中以气相包裹体为主，气相比例达50%～90%，均匀化状态为气态。大多数金属与非金属矿床（W、Sn、Cu、Au、Mo、Pb、Zn、Nb、Ta、水晶、萤石等）及伟晶岩矿床热液阶段包裹体多属液相，其中气相比例小于50%，大多数为15%～30%，均匀化状态为液态，反映矿床属热液矿床。当成矿溶液浓度大时，在包裹体中析出各种子矿物，如钾盐、钠盐、黄铁矿、辉锑矿等，如成矿介质富含碳酸或CO_2时可形成碳酸或含CO_2包裹体。上述两类包裹体的出现反映成矿溶液浓度高或富含CO_2时往往对成矿有利，如斑岩铜矿往往与密集的高浓度包裹体有关。金、铜、钨、锡、铅、锌矿床多形成于富CO_2介质条件下，因此人们常以此作为找矿标志。此外，包裹体相态的均匀性、形态、大小均可反映成矿条件的变化，沸腾包裹体的出现反映成矿溶液曾产生沸腾作用，往往有利于金属离子沉淀成矿，如Cu、Au、W、Sn矿的富集往往与此作用有密切关系。包裹体大小的变化反映成矿溶液的密度及冷却速度。

2．成矿温度与压力

热液矿床均在一定温度、压力条件下形成，无论透明或不透明矿物均含大量气液相包裹体。

(1) *不同类型热液矿床成矿温度* 通过对每一矿床矿物包裹体进行系统测温研究，可以确定矿床成矿温度。据统计不同类型矿床中矿物的形成温度变化范围较大的为 50～870℃，每一个矿床或每一种矿物均在一定温度区间条件下形成，如变质铁矿 395～870℃，宁芜铁矿 120～840℃，夕卡岩铁矿 80～800℃，辉钼矿矿床 60～530℃（主要为 240～420℃），铜钼矿床 50～520℃（主要为 240～450℃），华南钨矿 180～380℃，锡矿床 80～450℃，金矿床（硫化物型）200～260℃，贫硫金矿床 190～250℃，我国不同类型金矿床 180～380℃，世界不同类型金矿床 50～380℃，我国铜矿床 150～490℃（主要为 160～360℃），水晶矿床 80～380℃，萤石矿床 50～320℃（主要为 50～200℃），铅锌矿床 50～380℃（主要为 150～280℃），汞矿床 30～320℃（主要为 70～170℃）。

(2) *不同成矿阶段、矿物组合成矿温度* 在矿床中成矿溶液入侵以后，温度逐渐下降，在不同温度范围形成不同矿物组合，同一组合中按温度高低析出不同的矿物。由于构造活动的多阶段性，因此成矿溶液具脉动充填的特点。不同成矿阶段的成矿温度各异，一般从早阶段至晚阶段温度下降。如北朝鲜 Yeoju 矿区 Au-Ag 热液矿床，矿化共分三个阶段：第一阶段（Ⅰ）成矿温度为 183～360℃，成矿溶液盐度为 2.6%～14.0%；第二阶段（Ⅱ）成矿温度为 180～318℃，成矿溶液盐度为 2.1%～9.2%；第三阶段（Ⅲ）为碳酸盐阶段，成矿温度 191～220℃，成矿溶液盐度为 4.2%～5.2%。

(3) *矿床中不同空间、不同类型矿脉成矿温度测定* 在同一矿田、矿床范围内由于成矿溶液沿裂隙系统运移，在空间上会产生温度的变化。成矿溶液来自母岩，其温度随远离母岩而下降。对我国福建某稀有金属伟晶岩矿床，据稀有元素矿化特征、矿物共生组合、交代作用强弱及伟晶岩空间分布特征可将矿石划分为 5 类，其中Ⅰ类产于花岗岩体中，Ⅱ类至Ⅴ类产于依次远离花岗岩的变质岩中。矿物中气液包裹体均一化温度由第Ⅰ类至第Ⅴ类依次下降，分别为 200～400℃、180～270℃、200～260℃、180～200℃。第Ⅴ类为富钽强钠长石化伟晶岩，分布在远离母岩的变质岩系中，成矿温度较低。由于该矿床低温区富钽，故在该区找寻富钽伟晶岩应在低温区进行。

在矿床中随矿脉深度不同，包裹体均一温度也有变化，如湖南某水晶矿含水晶的锂云母石英脉，脉石英中包裹体均一温度随埋藏深度的增大而不断升高，增温梯度约为 1～1.4℃/m。

(4) *矿物晶体形成温度测定* 自然界矿床是在漫长的地质历史中逐渐形成的，其晶体的生长过程会受到外界构造作用的影响，压力波动导致成矿溶液温度产生变化，反映在晶体不同生长区温度不同，因此研究成矿温度时，往往要详细解剖单个晶体各生长区的温度。湖南某水晶矿床的水晶中部常生长一层云母、把晶体分割为两部分（外部晶体与内部晶体），这表明晶体生长过程有明显的间断，成矿溶液具脉动性质。内部晶体形成温度为 150～260℃，外部晶体为 180～340℃，即早期成矿温度较晚期低。

(5) *成矿压力* 利用矿物中包裹体测定成矿压力的研究始于 50 年代。由于成矿体系的复杂性，研究者往往对体系的性质作一些假设，以便利用不同组分体系的 p-V-t、p-x-t 关系图求出压力。压力数据对了解成矿物理化学条件有较大实用意义。压力对矿物溶解度及矿物沉淀有较大影响，均一化温度通过压力校正可以更接近真正成矿温度。运用包

裹体测定成矿压力的方法有下列数种。

(a) 利用含 CO_2 包裹体与水溶液包裹体共存 H_2O-CO_2 体系测定成矿压力：由于成矿体系中常含 CO_2，它的含量与压力成正比，实验资料表明这是比较准确的测定压力的方法。

(b) 利用 p-x-t 关系相图求出压力：t 可以通过包裹体测温求得，x 可以利用不同实验方法求出。常用的相图有 CO_2-H_2O、CO_2-NaCl-H_2O、NaCl-H_2O、NaCl-$CaCl_2$-H_2O、Na_2SO_4-H_2O、$CaSO_4$-H_2O、N_2-CO_2、CO_2-CH_4、SiO_2-H_2O 等，当 x、t 已知时，可利用上述相图求出压力。

此外可以利用盐度、密度求出压力：当成矿温度、成矿溶液盐度已知时，利用文献资料求出相应密度（NaCl），再利用温度、密度从图 15-1 中求出相应压力。

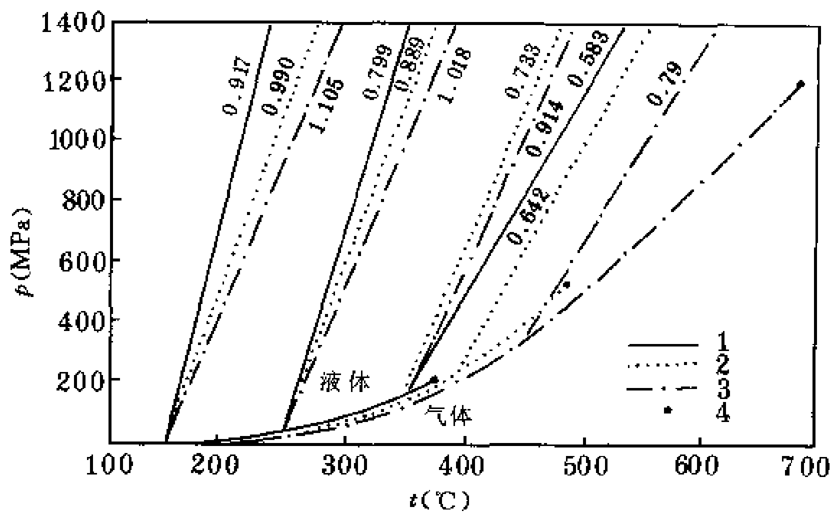


图 15-1　根据不同盐度、密度求出压力的图解

（据 Roedder，1985）

1—水；2—10% NaCl 水溶液；3—25% NaCl 水溶液；4—临界点

(c) 利用流体包裹体与其主矿物共生平衡的热力学方程计算压力：刘斌（1987）利用矿物共生平衡的一个方 程与其矿物中捕获流体包裹体的热力学方程联立求解，很容易地求得共生矿物或流体包裹体形成时的温度和压力。

不同热液矿床成矿压力变化较大，范围为 5～260MPa。如一些与爆破角砾岩有关的钼、钨矿床，爆破前压力达 250～260MPa，钼矿床成矿压力范围为 12～260MPa，铜-钼矿床 40～180MPa，钨-钼矿床 5～200MPa，金矿床（弱硫化物）30～150MPa，贫硫金矿床 3～24MPa。某些金属矿床可以在浅部、压力较低条件下形成（3～4MPa）。

压力对成矿起着重要作用，因成矿溶液中化合物及金属的溶解与压力有密切关系，成矿作用过程中往往构造活动频繁，裂隙多次张开，导致压力下降，成矿系统热力学平衡遭到破坏，成矿溶液沸腾，挥发分（如 H_2O、CO_2、S 等）逸散，从而使成矿溶液中金属络合物分解，析出金属矿物。

3. 成矿介质组分测定

除温度、压力外，成矿介质组分、逸度、成矿溶液酸碱度及氧化还原电位等对元素迁

移与富集成矿也产生重要影响。不同类型多金属矿床成矿介质的组分具不同成矿专属性，这点通过包裹体研究可得到证实。

（1）成矿溶液成分及微量气体测定　利用含气液包裹体矿物研磨或爆裂提取包裹体液相成分进行化学或原子吸收分析可获包裹体微量气体成分。上述实验研究可以确定成矿体系的性质及元素迁移形式。据对某些金矿及多金属矿床的研究，其气相组分与成矿关系可划分为三个类型：CO_2-H_2O、CH_4-H_2O、CH_4-CO_2-H_2O，其中 CO_2-H_2O 类型中 CO_2 含量较高，并与金矿化有密切关系，而 CH_4-H_2O 型常与多金属矿化相关。不少文献资料表明，包裹体中 CO_2 含量与成矿溶液中金的含量呈正相关关系，这点可作为找寻金矿的地球化学标志。

不同类型矿床中成矿溶液成分及微量气体成分各异，并且矿化常与某些元素含量变化有密切关系。

山东三山岛金矿床和江西金山金矿床分属不同的成因类型，前者为破碎带蚀变岩型，后者为层控型，其成矿物理化学条件见表 15-2。从表中可以看出它们的成矿溶液性质具

表 15-2　三山岛金矿与金山金矿成矿物理化学条件对比①

项目＼矿床		三山岛金矿	金山金矿
pH		6.0～6.75	4.9～7.7
电导率		不含矿：3.5～4.5μV/cm 含矿：12.0～42.2μV/cm	19.5～80.2μV/cm
化学组分	溶液成分	成矿溶液：$K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ $K^+/Na^+ = 0.77～4.82$ $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > F^-$ 或 $Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-} > F^-$ 含金黄铁绢英岩：$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^- > F^-$ 花岗岩弱含矿蚀变岩：HCO_3^-、Cl^- 占优势 成矿溶液类型：K-Na-Ca-Mg-SO_4^{2-}-Cl^--HCO_3^-	阳离子：$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+ > K^+$ $Na^+/K^+ = 1.93～2.21$ 阴离子：$HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > F^-$ 成矿溶液类型：Mg-Ca-Na-K-HCO_3^--SO_4^{2-}-Cl^-
	气体成分	$H_2O > CO_2 > CH_4$ 含矿：H_2O↗、CO_2↘	$H_2O > CH_4 \geqslant CO_3$
成矿温度		280～380℃	180～200℃
矿床成因		破碎带蚀变岩型	层控型

①测定矿物为石英。

有明显的差异。三山岛金矿床成矿溶液的 pH 值为 6.0～6.75，高于去离子水的 pH 值（5.82～6.09），属碱性—弱碱性；化学组分特征表现为阳离子以 K^+、Na^+ 为主，$K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$，$K^+/Na^+ = 0.77～4.82$（绝大部分比值大于 1），反映出成矿物质来源与粒间溶液活动有关；阴离子具 $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > F^-$ 或 $Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-} > F^-$ 的特征，相似于玲珑花岗岩和花岗岩石英脉中矿物包裹体的阴离子特征。成矿溶液体系具有 K-Na-Ca-Mg-SO_4^{2-}-Cl^--HCO_3^- 体系性质，显然与本区的花岗岩热液有关。金山金矿床

成矿溶液的 pH 值为 4.9～7.7，在酸、碱性之间变化，阳离子 $Ca^{2+}>Mg^{2+}>Na^{+}>K^{+}$，$Na^{+}/K^{+}=1.93\sim2.21$，阴离子 $HCO_3^{-}>SO_4^{2-}>Cl^{-}>F^{-}$，成矿溶液属 Mg-Ca-Na-K-$HCO_3^{-}$-$SO_4^{2-}$-Cl 型。成矿溶液的 Mg-Ca 特征，反映出金山金矿床的层控特征或者说明成矿物质来源于围岩。

三山岛金矿与金山金矿除上述区别外，其包裹体的均一温度和气相成分也有差异：前者的气相成分特征为 $H_2O>CO_2>CH_4$，均一化温度变化范围大，为 280～380℃；后者气相成分特征则是 $H_2O>CH_4\geqslant CO_2$，均一化温度变化范围窄，为 180～200℃。

上述研究成果与我国某些变质热液金矿床如三道岔、金硐岔、白云山、二道甸子、银铜坡、漠滨金矿及原苏联别里库斯基金矿成矿溶液性质相似，均属 Ca-Mg-Na-K-Cl-CO_2-F 或 Ca-Mg-Na-K-HCO_3-Cl 型的成矿系统，(Ca + Mg) > (Na + K) 是变质热液型金矿区别于花岗岩型金矿的特性。

国外研究资料表明，不同成矿阶段成矿溶液的成分有某种规律性的变化（表 15-3）。早期形成石英及磁铁矿-黄铁矿组合（400～390℃），成矿溶液具 HCO_3^{-}-Ca-Mg 成分特征，F 和 Cl 含量大致相等，金含量较低，为 0.0n μg/L。第二个高温阶段形成石英-黄铁矿-毒砂组合（290～380℃），成矿溶液具 HCO_3^{-}-Cl^{-}-Ca-Mg-Na-K 特征，其 HCO_3^{-}/Cl^{-}、(Ca + Mg)/(K + Na)比值明显下降。与上阶段相比，Na、K 含量增加，Na>K，Na/K = 5.5～5.8。成矿溶液 pH 值为 7.05～7.02，略偏碱性。其中金含量较高，为 0.n μg/L。在不含金的碳酸盐阶段，成矿溶液含较高 HCO_3^{-}、Na，成矿温度为 240℃。

表 15-3　成矿溶液中组分关系

矿物组合	$\frac{HCO_3}{Cl}$	$\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$	$\frac{Na^{+}}{K^{+}}$	$\frac{Ca+Mg}{Na+K}$	pH	分析数
白色石英	27.1	11.4	6.1	25.3	7.7	5
磁黄铁矿-黄铁矿	46.3	13.8	2.0	41.8	7.68	1
石英-黄铁矿-毒砂	2.1	2.3	5.5	4.2	7.02	4
含金石英-黄铁矿	2.6	2.3	5.8	4.3	7.05	12
碳酸盐	37.0	6.0	11.7	4.3	7.67	2

由以上叙述可知，含金矿物组合中成矿溶液化学组分与非矿化的有着明显区别，一般以 Na、K 及 HCO_3^{-} 含量高的 pH 值近于 7 的偏碱性溶液有利于矿化。

(2) 同位素研究　矿物包裹体中同位素含量的变化，可以用来解决矿床成因和成矿物质来源及测定成矿年龄。包裹体中常含氩、碳、硫、氧、氢等元素的同位素。实验时将样品置于真空爆裂仪中，通过加热或淋滤进行同位素制备，将获得的气体导入质谱仪中分析。

近十多年来，研究者常用包裹体的 $\delta^{18}O$-δD 图来研究成矿物质来源，并根据氢、氧同位素组成与温度及成矿深度的关系探讨同位素交换与水-岩作用问题。不同来源的水具有不同的氢（D/H）和氧（$^{18}O/^{16}O$）同位素组成，这点可以帮助我们解决成矿溶液来源问题。我们选择了两个不同类型金矿床的氢、氧同位素组成进行对比，以探讨其成矿溶液

来源。

胶东台上金矿床是近年探明的一个大型金矿床，矿体产于滦家河花岗岩体内部，是一个典型的破碎带蚀变岩型金矿床。对台上矿区岩体及矿体中的石英及其包裹体的稳定同位素进行了研究，结果如表 15-4。石英为含氧矿物，故包裹体中氧同位素与石英、包裹体内 H_2O 及 CO_2 的氧同位素易发生交换，从而改变成矿介质的同位素原始组成。因此通常利用石英单矿物中氧同位素石英-水氧同位素平衡方程，估算出热液中真实的 $\delta^{18}O_{H_2O}$值（表 15-4 及图 15-2）。

表 15-4 台上金矿和湘西金矿氢、氧同位素组成

地 区	岩体或矿床（体）	石英包裹体 H_2O		$\delta^{18}O_{石英}$ (‰)	均一温度 (℃)	$\delta^{18}O_{H_2O}$ (‰)
		$\delta^{18}O$（‰）(SMOW)	δD（‰）(SMOW)			
胶东台上金矿[1]	玲珑岩体	−8.0 −7.9	−63.0 −71.3	10.43	332	10.12
	滦家河岩体	−7.1 −7.1 −9.89	−66.7 −71.9 −90.71	7.47～9.21	376	7.30～9.00
	含矿石英脉	−11.04 −6.8	−78.55 −79.1	12.38	300	4.97
湘西金矿[2]	沃溪金矿		−64 −55 −58 −81		115～264	8.1 19.2 5.2 6.1
	漠滨金矿		−42 −47 −60 −37		174～203	2.64 1.99 3.85 3.35

①资料来源于周凤英等（1991）；②资料来源于牛贺才等（1992）。

从图 15-2 上可以看出，玲珑岩体投影点落在变质水和岩浆水区，而滦家河岩体投影点均落在岩浆水区内，成矿热液则落在岩浆水区与雨水线之间。从这个图解明显地可以看出，玲珑岩体中水主要来自岩浆水和变质水，而滦家河岩体中的水为岩浆水，这表明玲珑岩体与滦家河岩体为胶东群地层的交代、重熔产物。玲珑岩体主要偏重于交代作用形成，而滦家河岩体则由重熔岩浆冷凝结晶形成。成矿热液则由来自滦家河岩体中具有岩浆水特征的含矿粒间溶液及部分大气降水组成。

牛贺才等（1992）对湘西金矿床成矿流体氢、氧同位素进行了研究，其成果论证了热液来源。湘西地区元古宇中分布着以沃溪、漠滨等为代表的层控金矿床，矿体两侧的围岩普遍经历了硅化、绢云母化及碳酸盐化等中低温热液蚀变。湘西层控金矿床的 $\delta^{18}O_{H_2O}$在 0.44‰～19.2‰范围内变化，而 δD 则在 −85‰～−37‰区间内波动（表 15-4），它们在 $\delta^{18}O_{H_2O}$-δD 关系图上（图 15-3）的投影点落在变质水与建造水范围内。沃溪金矿床成矿流体早期以变质水为主，主矿化期以建造水为主。漠滨金矿主矿化期与建造水的特征相近似。因此，沃溪、漠滨矿床成矿溶液来源主要是建造水。此外，江西金山金矿的 δD 为 −30.71‰～−56.68‰，$\delta^{18}O_{H_2O}$为 2.33‰，表明成矿流体为大气水与变质水的混合物。

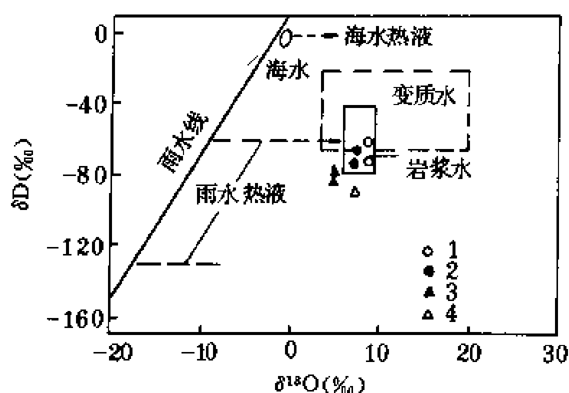


图 15-2 台上矿区热液的氢、氧同位素组成
1—玲珑岩体；2—滦家河岩体；3—含矿石英脉；4—无矿石英脉

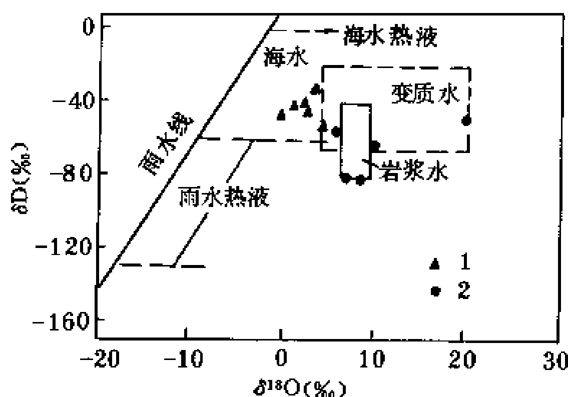


图 15-3 湘西金矿不同来源水的氢、氧同位素组成
1—漠滨；2—沃溪

上述几个不同类型金矿床成矿流体氢、氧同位素组成有明显差异，显示出成矿流体具不同来源。山东蚀变岩型金矿床区内岩体的 δD 值为 -63.0‰～-90.71‰、$\delta^{18}O_{H_2O}$值为 7.3‰～10.12‰，含金石英脉 δD 值为 -78.55‰～79.1‰、δ^{18}O 值为 4.97‰。从图中可见其氢、氧同位素产生了漂移，这与岩浆水中混入了部分大气降水有关。而沉积变质热液金矿（湘西、江西）δD 值为 -37‰～-86‰，δ^{18}O 值为 -0.44‰～19.2‰，是变质水与建造水的混合型。值得注意的是近十年国内外不少研究者运用矿物中包裹体 δD-δ^{18}O图来判断成矿流体来源和成因。据统计，大量矿床的成矿溶液是大气降水和岩浆水的混合型，但如此统一的结论是否正确，还应结合具体地质条件来判断。目前人们着重用以 δD-δ^{18}O 图为依据的结论，而很少考虑其应用前提，更缺乏对基础理论问题的深入研究。例如包裹体中氢的渗漏与 δD 的关系，氧同位素交换是否会对实验结果产生影响，以及成矿溶液来源与 δ^{18}O 的原始值的关系等，都会对方法的应用产生影响。这一问题需要实验地球化学工作者与同位素专家合作，深入地开展理论和实验研究，以避免盲目性。

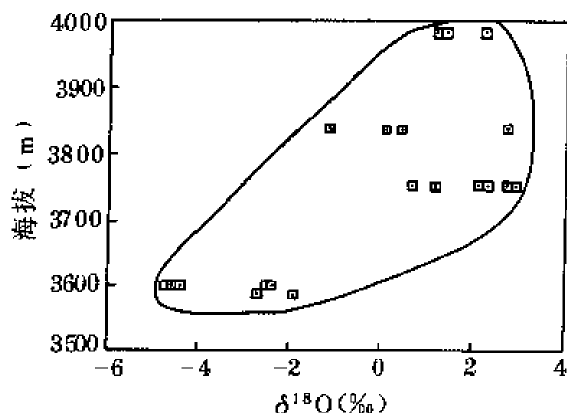


图 15-4 不同高度采集的蚀变火山岩样品的 δ^{18}O 值

在不同空间、不同温度条件下，矿物中包裹体 δ^{18}O 值会产生明显的变化。David（1989）对科罗拉多金银矿床约雷克断层蚀变岩矿物包裹体氧同位素的研究结果表明，δ^{18}O值随高度的增加而增加（图 15-4）。

巴哈洛夫通过研究某金矿床中^{36}Ar（大气氩）及^{40}Ar 的含量，探讨了成矿溶液来源（据李兆麟等，1990）。该金矿石英爆裂温度较低（50～170℃），次生包

裹体中含^{36}Ar（大气氩）较高，达 50%～60%，这与渗透水参与成矿作用有关。矿床深部石英爆裂温度增加到 200～400℃，原生包裹体中^{36}Ar含量有规律地下降（0%～30%），而放射性^{40}Ar则增加，这表明成矿溶液来自深部。此外，某些次火山岩及近地表形成的矿床中矿物的气液包裹体内^{36}Ar含量增加。因此氩的同位素含量变化可以作为了解金矿热液来源及古地热系统"开放性"程度的地球化学指标。

上述研究成果表明对矿物包裹体进行同位素研究对探讨成矿溶液来源、成矿过程水-岩反应强度及矿床成因有着重要作用。

三、变质矿床

变质矿床的形成与变质作用有密切关系。对变质岩（混合岩、麻粒岩、角闪岩）中包裹体进行研究对探讨变质作用 p-t 轨迹、流体性质有着重要意义。

1. 变质岩、变质矿床包裹体特征

变质作用形成的包裹体特征是数量多（可达百万个/cm^3）、体积小，其成分主要为 H_2O、CO_2、CH_4、N_2、Na、K、Ca、Mg、Cl，并含少量 Ar。Touret● 将挪威、印度西南部变质岩（麻粒岩相、角闪岩相、混合岩等）中包裹体分为下列各类：①液相包裹体（L + G）；②纯碳酸包裹体（L_{CO_2} + G、L_{CO_2}）；③混合类型包裹体（L_{CO_2} + L_{H_2O} + G、L_{H_2O} + L_{CiHi} + G）；④卤水包裹体（L_{NaCl} + G），盐度变化大，从 30%到 100%；⑤熔融包裹体（C_{Si} + G、C_{Si} + A_{Si} + G）。变质作用的温压范围约为 150～850℃、1×10^8～5×10^8Pa。在此温压范围内原始沉积物质中的大部分间隙水会被排挤出来，这种脱水作用是沉积岩中形成变质水及其它物质的一种重要作用。此外，矿物晶格中的水及挥发分也在变质过程中析出，进入变质流体。变质流体在原岩中沿裂隙或颗粒间隙充填可形成次生包裹体。只有在变质过程中重新形成矿物时，在它生长过程中所捕获的包裹体才属原生包裹体。因此不同温压条件下形成的变质岩或矿床中的包裹体可以作为研究变质作用温压条件及介质成分的重要手段。

2. 不同变质带与包裹体类型的关系

不同变质带、不同变质作用形成不同类型包裹体。在挪威、印度南部，早期变质作用形成的高级变质岩（如麻粒岩相岩石）以含高密度包裹体、碳酸包裹体或含 N_2 的混合型（$CO_2 + N_2$）包裹体为主。晚期变质作用形成的低、中级变质岩（如角闪岩相岩石）主要以液相包裹体或碳氢化合物包裹体为主。从早到晚析出的包裹体序列为由 $CO_2 \rightarrow CO_2 + N_2 \rightarrow CH_4$、$CH_4 + H_2O \rightarrow H_2O$，其密度由早期往晚期下降。如斑布莱（挪威）、印度多达贝塔变质岩均有此规律，往往高密度 CO_2 包裹体与变质高峰期相吻合。在挪威斑布莱变质岩带不同类型包裹体（CO_2、$CO_2 + N_2$、CH_4）与该区变质作用温压条件具密切关系（如图 15-5）。

图中粗线①′、②′、③′是不同作者提出的变质途径，表示随着变质温度、压力的下降，包裹体类型由纯 $CO_2 \rightarrow CO_2 + N_2 \rightarrow N_2 \rightarrow CH_4 \rightarrow H_2O$ 的演化。不同类型包裹体具有不同熔化温度和均匀化温度（如图 15-6）。在包裹体中不同成矿介质具有不同的熔化温度和临界温度，例如，N_2 的临界温度为 −147℃，CH_4 的为 −82.6℃，CO_2 的为 31℃，而 CO_2

● Jacques L. R. Touret, 1991, 私人通信。

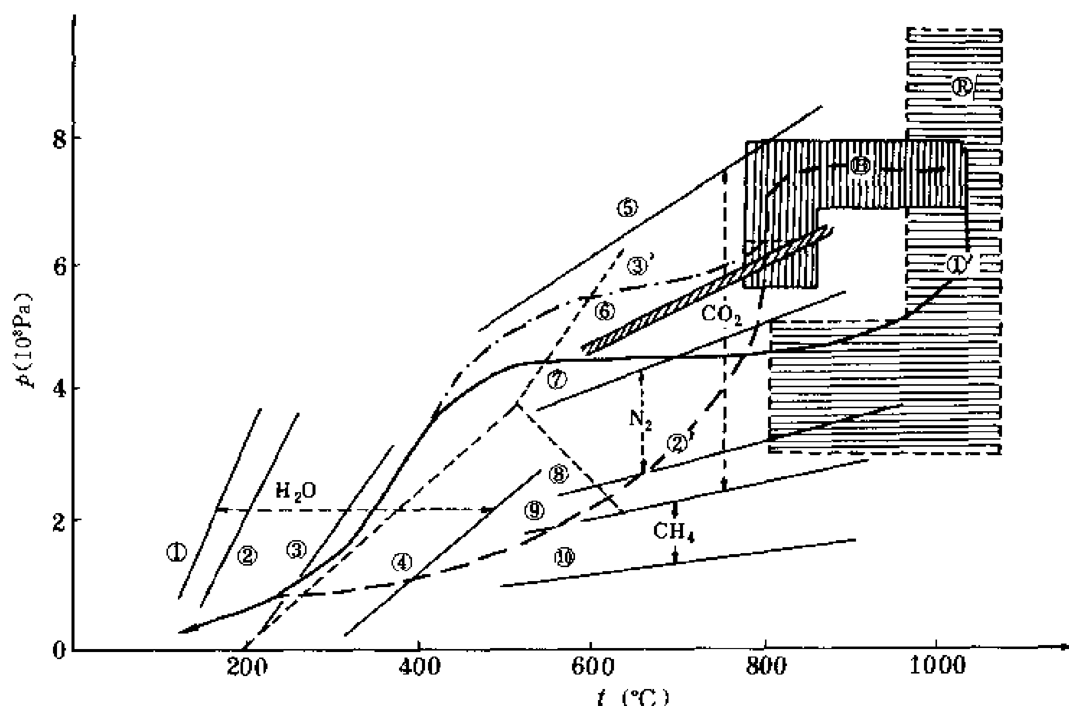


图 15-5　斑布莱变质岩带流体包裹体数据的 p-t 图解

（据 Touret，1988）

①—⑩—等容线编号；①′—③′—变质途径

熔化温度为 -56.6℃，N_2 的为 -150～-160℃，CH_4 的为 -58～-100℃。如在纯 CO_2 包裹体中混合有 N_2、CH_4，可使熔化温度下降。此外介质密度不同，其熔化温度也不同。因此可以利用包裹体的熔化温度或临界点温度确定成矿介质的性质。这些特征对了解变质岩不同变质程度及变质热液的性质有重要作用。

3. 确定变质条件及变质过程介质的不混溶性

变质作用过程可以形成许多新的矿物如石榴子石、辉石、红柱石、电气石和石英等。这些矿物常含有变质作用形成的包裹体，是研究变质流体的理想矿物。可利用矿物中原生、次生包裹体鉴别变质流体不同阶段性质及物理化学参数如温度、压力、密度及变质流体化学组分等。例如 Touret[❶] 等利用斑布莱变质带矿物包裹体测定了变质高峰条件：t = 750～850℃，$p = 6\times10^8 \sim 8\times10^8$Pa。包裹体类型由高级变质岩到低级变质岩出现的顺序为：①高密度纯 CO_2；②低密度 CO_2 和独立脉冲式 N_2；③CH_4 和其它碳氢化合物；④CH_4、H_2O 等及其混合物；⑤H_2O。自 Touret（1988）在挪威斑布莱麻粒岩中发现特殊的高密度 CO_2 包裹体以来，富 CO_2 包裹体（有时混有 N_2 和 CH_4）在世界各地均已找到，为此他提出了"碳酸变质作用"这个概念，为研究浅陆壳的地质作用提供了新方法。

此外，Touret（1977）研究了美国科罗拉多州弗兰特岭混合岩包裹体，其混合岩化作用 p、t 值分别为 $3.5\times10^8 \sim 4\times10^8$Pa、650～700℃。流体包裹体类型与混合变质作用从

❶ Jacques L. R. Touret，1991，未刊稿。

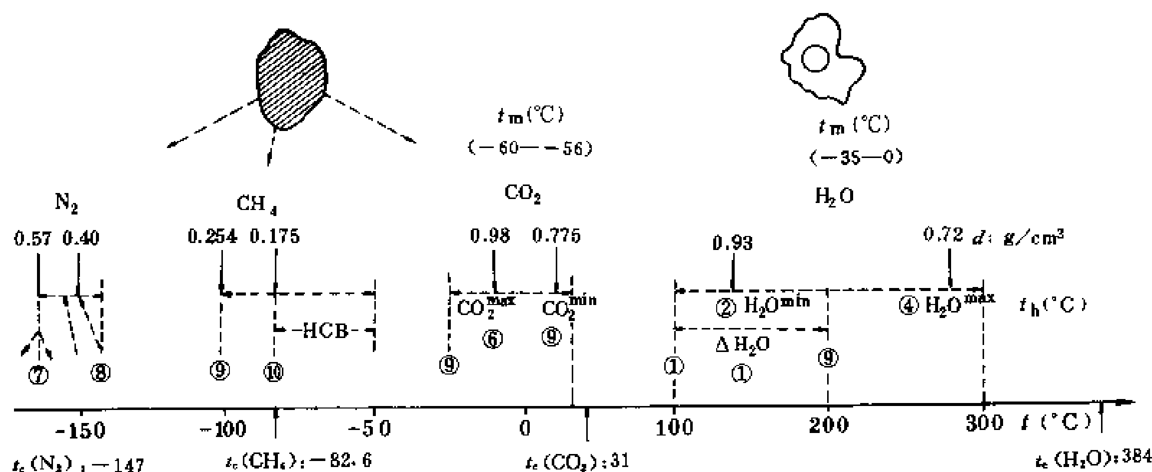


图 15-6 熔化温度（t_m）和均一温度（t_h）范围

HCB—碳氢化合物；d—密度（g/cm³）；Cr—临界温度（①′）。圆圈中号的表示内容与图 15-5 同；ΔH_2O、CO_2 和 H_2O 的最大和最小值变化范围见正文

早期到晚期的演化关系与上述斑布莱变质岩相似，且大部分属纯 CO_2 包裹体，其熔化温度为 -56.6～-57.2℃，非常接近于纯 CO_2 的（-56.6℃，三相点）。对印度西南部多达贝塔紫苏花岗岩杂岩体中包裹体的研究表明：变质高峰期 t 为 795～815℃，p 为 7.4×10^8～8.7×10^8Pa，随着应变和重结晶作用的增强，包裹体中 CO_2 密度也增加（Touret, 1988）。此外，原苏联学者在混合岩的脉体和一些花岗岩类岩石的斜长石和石英颗粒中发现了一些含很少量卤水的小圆形包裹体，Tomilenko[1] 首先把它作为熔融包裹体来解释，包裹体较小（n～10μm），由 C_{Si}+G 组成，G 含量为 10%～15%。熔融包裹体中硅酸盐具有 $C_{Si}\rightleftharpoons A_{Si}$演化特点，可以通过包裹体中脱玻化作用或突然减压等原因形成。混合岩中出现熔融包裹体反映在高温高压条件下出现过熔融阶段。

(1) 变质作用形成的流体包裹体通过实验可测定其 p-t 条件　利用 p-V-t 图可以求出介质密度（图 15-1），在变质作用过程中一般成岩成矿介质早期密度高于晚期，不同密度包裹体的熔化温度不同。例如含 CO_2 包裹体的熔化温度为 -27～-35℃时，相应密度为 1.06～1.09g/cm³，如为 -39℃时，则密度为 1.12g/cm³。Bucher 等（1989）研究了瑞士含石英脉变质岩，其研究资料表明，从未变质带到变质带，介质成分有明显变化。在未变质带中碳氢化合物（HHC）的含量为 1%～80%，在低变质带中 CH_4 的为 1%～90%，HHC 小于 1%，在高变质带中 H_2O 的为 70%～99%，CH_4 小于 1%。

(2) 研究变质流体的不混溶性　可以借助不混溶包裹体判别流体的不混溶性。变质流体流动过程是一种不混溶过程。最近美国学者对太古宙麻粒岩区中的流体包裹体进行了大量研究工作，这些岩石中多数包裹体均含高浓度 CO_2，其体积一般较小（<10μm），有明显的 CO_2 与 H_2O 不混溶证据。经常可见不同性质、不同浓度的流体共存，形成不混溶的

[1] Touret J. et al., 1991, Fluid inclusion in migmatites.

包裹体的现象。如在钙质变质岩中含30%～40%卤水的包裹体与CO_2包裹体共存，组成$NaCl-CO_2-H_2O$不混溶体系。此外在中低级片岩中纯CH_4、CO_2或N_2流体包裹体组成C-O-H平衡体系，这些包裹体的共存是由于体系中出现不混溶条件而出现的。变质作用流体的不混溶性与体系物质组分性质、含量及变质作用演化过程的继承性相关。此外，晚期变质流体经常继承早期高级变质岩流体，当其与围岩产生作用时也可形成流体的不混溶性。

(3) *利用纯CO_2包裹体确定变质作用流体上升通道*　Touret (1977) 首次报道麻粒岩相中存在纯CO_2高密度包裹体，认为麻粒岩相变质过程中在一定温压条件下CO_2的产生可归于下列三种机制：①石墨氧化；②硅和碳的载体矿物反应（如与石墨反应生成C-Si矿物和CO_2）；③来自地幔分异熔体的出熔作用。不少实验资料表明CO_2的来源在不同地区各异，但纯CO_2大多数与深部来源有密切关系。麻粒岩相中纯CO_2高密度包裹体与地壳深部物质来源相关。可以利用这一特征了解变质作用深部物质来源通道。通过低级变质岩中包裹体研究，可以研究变质作用过程中的隆起历史、剥蚀深度，编制地质图，确定流体来源，估算压力，指导工程选址等。

4．沉积-变质成矿作用物理化学条件研究

据我国较典型沉积后受变质层控矿床——湘西沃溪钨锑金矿床的研究资料，其包裹体特征、成矿温度、成矿介质成分均与内生热液矿床的有所区别。

(1) *矿物包裹体特征*　该变质热液矿床包裹体小而密集，大小为1～10μm，主要属液相包裹体，气相占5%～25%。原生包裹体呈圆形、椭圆形、不规则状，液相多无色。

(2) *成矿溶液成分*　成矿溶液及其中微量气体的成分分析结果表明，成分的含量与矿化强度具密切关系。包裹体微量气体含量变化规律是$H_2O > CO_2 > N_2 > CH_4 > H_2 > CO$，或$H_2O > CO_2 > N_2 > CO > CH_4 > H_2$。

该矿床中CO_2在石英-硫化物及石英-白钨矿脉中含量最高，在贫矿脉中则较低。矿脉中CO_2含量与钨、金矿化呈正相关关系。H_2O、F^-及Cl^-含量与矿化的关系相似于CO_2，即挥发分CO_2、N_2、H_2O、F^{-1}、Cl^-等的含量升高有利于本区黑钨矿、自然金的富集，它们的含量可以作为找矿指标。此外包裹体中常含CH_4等有机气体，它们是在变质作用过程中成矿溶液从围岩中攫取的一部分有机物，它对还原金的络合物并使金沉淀有重要作用。通过比较不同矿物中H_2含量的变化，发现含钨石英脉中较低，含金矿脉中则较高。这反映还原环境不利于钨矿形成而有利于金矿化。

该矿床包裹体成矿溶液成分分析表明，成矿溶液属碱性。含矿石英脉中阳离子含量变化为Na＞Ca＞Mg，Na/K = 1.32～2.39，Ca/Mg = 8.98～14.95；贫矿石英脉则Ca^{2+}、$K^+ > Na^+$、Mg^{2+}。在黑钨矿-白钨矿阶段Ca/Mg比值较高，Ca^{2+}增加，导致白钨矿沉淀。成矿溶液阴离子（早、晚矿化阶段）特征见表15-5。本区沉积-变质再造钨锑金矿床与其它类型层控钨矿相比，成矿溶液中含较高的SO_4^{2-}及Cl^-，有利于金呈硫、氯络合物形式迁移。

(3) *成矿温度*　包裹体均一温度为210～310℃。各脉体及脉中段和不同构造脉的均一化温度见表15-6。从表中可以看出，成矿温度基本是稳定的，相差约10～15℃，不同中段成矿温度相近。这些特征都与区域变质作用在一定范围内有一个温差不大的热场这一特征相一致。

表 15-5　沃溪钨锑金矿不同矿化阶段阴离子特征

矿化阶段 \ 项目	SO_4^{2-}/Cl^-	F^-/Cl^-	SO_4^{2-}、Cl^-、F^-相对含量
早期阶段	0.84	0.016	$Cl^- > SO_4^{2-} > F^-$
晚期阶段	1.17～2.63	0.018～0.113	$SO_4^{2-} > Cl^- > F^-$

表 15-6　沃溪钨锑金矿矿脉和不同构造脉均一化温度

均一化温度 \ 脉体	1号脉				3号脉	4号脉	条带状石英脉	石英大脉
	1号脉	110中段	135中段	160中段				
t_h (℃)	210～310	320～280	200～300	220～300	260～280	210～290	200～300	210～290

上述研究成果表明，变质热液矿床包裹体研究对了解其形成物理化学条件有重要作用。研究资料表明，我国华南不同类型沉积-变质改造和热液叠加-层控钨矿床的包裹体特征、成矿温度及成矿介质成分均不同，这可作为探讨层控钨矿床形成机制的依据。

四、油气矿床

碳氢化合物包裹体（有机包裹体）研究对解决当前石油生成运移问题及勘探工作均有重要意义。碳氢化合物包裹体（有机包裹体）在花岗岩、碱性岩、伟晶岩、沉积岩、变质岩及热液矿床（含油气矿床）中均有分布。它们由碳氢化合物（烃类 C_iH_i）、石油、地沥青、盐水及有机气体组成（$G_{C_iH_i}$、$L_{C_iH_i}$、$L_{C_iH_i}+G_{C_iH_i}+A_{asp}$、$L_{sal}+L_{oil}+G$、$L_{H_2O}+L_{oil}+G$、$L_{H_2O}+L_{oil}+G$、$A_{asp}$）。有机物质是多来源的，可由沉积岩受压挤出，由古老岩石经变质作用形成或由深部岩浆岩原生碳与氢化合而成，热液中碳氢化合物可起催化作用。在沉积岩中此类包裹体有较大实用意义，可以作为石油勘探标志，因为在生油岩碳氢化合物的原生运移阶段或油气储集的次生运移阶段，沉积物发生结晶与重结晶作用时，矿物中均可形成不同类型碳氢化合物包裹体。这些包裹体可用来了解碳氢化合物原生运移及演化特征，并可作为判别各生油阶段的标志，这对于研究油气矿床成因及指导石油勘探有着重要作用。

1．碳氢化合物包裹体（有机包裹体）特征

包裹体由于液相中常含油而呈黄、褐色，如含沥青则呈褐黑色。沿包裹体壁常析出沥青物质，故其壁较厚，气相体积也较大。碳氢化合物折射率为1.35～1.51，与方解石、石英、石盐的相近。在冷冻条件下其凝固点较低（－140～－180℃）。在荧光显微镜下发光，呈黄、绿、蓝色，烷烃无色。与生油岩相关的碳氢化合物包裹体常与盐水液相包裹体共生，其均匀化温度约为100～150℃。

2. 不同类型包裹体与生油阶段的关系

有关研究表明，与油气运移有关的沉积岩（如碳酸盐岩）在成岩阶段能形成各种类型包裹体，如纯液相包裹体、气液包裹体及有机包裹体等。按其成因可分为原生包裹体和次生包裹体两大类。这两类包裹体代表不同的成岩阶段和成岩环境。例如林一太（1990）在研究贵州赤水地区三叠系碳酸盐岩时确定硬石膏为深埋阶段成岩晚期的产物，测得原生包

裹体形成温度为261～292℃，可以代表该区岩石深埋阶段成岩温度。但当岩层被抬升后，在近地表环境下将出现石膏被粗大方解石交代（去膏化）并在交代过程中捕获成矿溶液形成次生包裹体的现象，所测得的温度则代表浅埋环境的温度。

油气在沉积岩中运移时主要以水溶液、气溶胶和游离态形式出现，与此相关可分别形成不同类型碳氢化合物包裹体，如含液态烃包裹体、液态烃包裹体、有机气体包裹体、卤水包裹体等，它们与油气矿床不同阶段有密切关系。如液态或气态碳氢化合物包裹体多在成熟原油阶段形成，含液态、气态碳氢化合物和盐水的包裹体多在高成熟原油阶段形成，而含沥青者则在甲烷气成阶段直至变质阶段形成。

不同成岩阶段与石油生成、转移到聚集有密切关系，而不同成岩阶段包裹体的成分与数量均有明显区别。施继锡[1] 研究了川东嘉陵江组二段成岩序列与包裹体特征的关系。该区成岩序列分四期，即早期、中期、晚期和构造期。早中期主要形成纯液相包裹体，其含量达95%～100%，其余为气液包裹体。成岩作用晚期形成的碳酸盐矿物主要为孔隙充填作用形成的白云石、方解石，其中的包裹体以水溶液包裹体为主，占80%～90%，纯液相包裹体占10%。在此阶段出现液态烃有机包裹体，表明石油已开始形成并运移，且在晚期方解石中有大量液态烃有机包裹体及碳化沥青包裹体，其含量明显增加，达60%～70%，而气液包裹体下降至30%～40%。表明石油多数处于高成熟且大规模运移的原油阶段，有的向天然气转化。在构造期，孔隙中充填石膏，其中含有大量气态烃有机包裹体说明石油进入过成熟阶段。液态烃部分或几乎全部转化为气态烃，有机包裹体明显增加，达80%，而液态包裹体仅占20%。此外，包裹体测温表明成岩作用晚期孔隙充填白云石的形成温度为61～104℃，多数为90℃。61℃为生油门限（孔深1323m），90℃时大量生成石油。连晶方解石温度范围是94～131℃，多数集中在110℃（孔深2903m），说明110℃为石油运移高峰时的温度。构造期石膏形成的温度范围为138～176℃，主要集中在150℃，即150℃是天然气运移的高峰温度（孔深为4194m）。

上述研究资料表明，不同成岩成油阶段具有不同类型包裹体及成岩温度，从成岩作用早期到晚期盐水溶液包裹体、纯液相包裹体比例减少，但包裹体气相含量增大，而碳氢化合物包裹体（有机包裹体）含量增加，成岩温度也随埋深而增加。

3．利用不同成因类型包裹体特征判别油气运移方向及测定古温度

由于成岩以后在漫长的地质年代受各种构造运动影响，形成多组方向裂隙构造，裂隙把周围的孔隙串联起来，构成油气渗透通道，也是储集油气的空间。油气沿裂隙运移时均能形成不同类型次生包裹体，可依据各裂隙充填物中的包裹体类型，特别是富含有机包裹体的数量及类型，直接判别油气运移与裂隙的关系。施继锡测定的川东油田各组裂隙充填矿物中包裹体的形成温度为130～150℃，盐度为8%～13%。各组裂缝无明显分期现象，故可认为是同一构造期产物，形成于喜马拉雅期。

沉积岩古温度可按不同成岩时期和不同类型包裹体分别进行测定。据林一太（1990）对广西百色盆地法一井三叠系兰木组碳酸盐岩的研究，该盆地是在三叠系基底上形成的第三纪沉积盆地，碳酸盐岩中有二组裂缝，第一组中充填了含铁方解石，第二组中充填了无镁方解石。裂缝中矿物的包裹体有三个温度区间，比较明显地反映了中三叠系兰木组埋藏

[1] 施继锡，1990，有机包裹体作为运移指标和信息探讨。

成岩环境和埋藏深度。赋存于铁方解石中的第一组原生包裹体是在还原环境下形成的。在第三系连续沉积兰木组被覆盖抬升后又被再埋藏的过程中，形成了第二、第三组次生包裹体。第二组次生包裹体的温度（72～110℃）代表浅埋环境古地温，第三组包裹体温度（112～161℃）反映了兰木组岩层现今埋藏深度的古地温。此外，从次生包裹体中含有机包裹体及方解石解理面和晶面上富含浅棕色油痕来看，这两组次生包裹体形成于原油气的运移期，其中第三组次生包裹体形成于油气的运移高峰期。

4．包裹体成分含量与油气的生成演化关系

研究含油气区包裹体成分对于探讨油气生成、演化和聚集具有重要意义。油气在运移过程中可为沉积岩裂缝中的充填矿物所捕获，因此系统研究沉积岩中各种类型包裹体的成分，如 H_2O、CO_2、CH_4、烃及浓度等，可以获得油气运移信息。李本超（1988）利用包裹体微量气体成分分析结果探讨了贵州赤水气区不同层位的生油条件，研究结果表明该区包裹体主要微量气体成分为 H_2O、CO_2、CH_4，其中 CH_4 含量明显与层位相关，区内不同构造相同层位的 CH_4 含量相近。二叠系中的 CH_4 含量大于三叠系的，说明二叠系生油气潜力大。三叠系的 CH_4/CO_2 值小于 0.1，二叠系的大于 0.15，表明二叠系比三叠系还原性强，有利油气保存和转化。此外作者还探讨了二个层位岩石的吸附烃含量，二叠系为 75.8×10^{-6}，三叠系为 42.3×10^{-6}。上述研究结果表明该区三叠系与二叠系的油气特征有较大差别，二叠系生油气潜力较大，三叠系生油气潜力较小，且油气演化程度较低。

5．天然气藏远景评价的包裹体标志

施继锡对我国天然气藏矿床远景评价提出了如下包裹体标志。

（1）碳氢化合物包裹体类型及特征　工业气层碳氢化合物包裹体以气态烃包裹体为主，多数为纯气态。

（2）古温度和盐度　从非气层到工业气层古地温及盐度增加。工业气层古地温为 150～255℃，具高盐度；气显示层温度为 140～200℃，盐度为 8%～14%；非气层温度为 117～165℃，盐度小于 8%。

（3）包裹体成分　原油在从低成熟阶段演化到最终甲烷气阶段的过程中，有机与无机气体组成呈现出一定变化规律。对几个工业气储层的研究表明，包裹体成分中 CH_4/C_2H_6（质量比）值增高，还原参数（CH_4+CO+H）/CO_2（摩尔比）增高，氢原子数与氧原子数之比增大。

上述各包裹体标志对一些气井评价具有较大实用意义。

国内外研究资料表明，对油气矿床矿物中包裹体的深入研究可以重塑油气生成、运移、储集时地下流体的物理化学条件，对于解决油田水水源、石油成因、含油远景评价有着重要的理论和生产实践指导意义。

第二节　包裹体研究方法

有关包裹体的一些测试方法在有关文献及著作中已有不少叙述，在本章除对一般方法略加介绍外，重点介绍近几年研究方法一些新进展。

一、温度、压力的测定

1．成矿温度测定

对透明或半透明矿物一般运用二面光包裹体薄片来测定气-液包裹体均一化温度，它代表成矿温度下限，通过压力校正后可以获得近似的成矿温度，此法目前应用较广面且结果准确。对不透明或半透明矿物可以应用爆裂法测定近似的成矿温度。由于爆裂法干扰因素多，如包裹体大小、成分、丰度、密度及主矿物物理性质（包括解理、硬度、粒度大小等），因此不太准确。目前国内外对此法争论较多，但如果通过严格的条件试验和对实验数据慎重的分析，它对获取不透明矿物相对成矿温度或找矿勘查具有一定作用。最近国外一些学者对爆裂法作了重新的评价，讨论了此法在矿床勘查中的作用及成分、密度对爆裂法温度的影响。

2．成矿压力测定

成矿压力测定方法比较多，常见的方法有下列数种：

（1）*岩石静压方法* 以每公里 $1\times10^7\sim3\times10^7$Pa 进行估计。由于岩石性质不同，构造裂隙发育的差异，以盖层厚度每公里 $1.5\times10^7\sim2\times10^7$Pa 计算为宜。热液矿床大多数在地壳表部 2～3km 范围内形成，最深 6～7km，因此成矿压力在 $2\times10^7\sim6\times10^7$Pa 范围内变化。利用岩石静压力估计成矿压力准确性较差，一般在无法利用其它方法时才用此法。此外，压力与深度关系可运用 $p=H\cdot\rho\cdot g$ 公式计算，其中 H 为深度，p 为压力，ρ 为上覆物质的密度（对于静岩覆盖层为 2.70g/cm^3），g 为重力加速度 9.81m/s^2。

（2）*利用 $NaCl$-H_2O、CO_2-$NaCl$-H_2O 等体系的 p-V-t、p-V-x-t 相图求压力* 见前节内容。

3．成岩温度、压力测定方法

关于成岩温度过去主要利用岩浆岩造岩矿物中熔融包裹体的均匀化温度进行测定，它适用于陨石、月岩、超镁铁质岩到酸性岩。实验结果表明，这一方法对解决不同类型岩浆岩形成机制起着重要作用，并已为广大地质工作者所应用。

但长久以来国内外研究者还未注意到岩浆岩造岩矿物形成温度并不能代表岩浆早期析出矿物的最高温度，而岩浆中副矿物往往早于造岩矿物析出的现象，所以，其形成温度比造岩矿物更高。此外，某些侵入岩如花岗斑岩、花岗岩造岩矿物中的石英常在液态条件下析出，故其气-液包裹体均匀化温度只能代表这些侵入岩成岩温度的下限，所以利用岩浆岩造岩矿物中熔融包裹体或气-液包裹体均匀化温度得到的成岩温度不能反映出成岩作用温度变化的全过程。副矿物中熔融包裹体的均匀化温度可代表成岩早期结晶温度。1981年我们首次成功地利用淬火油浸法测定了岩浆岩副矿物熔融包裹体均匀化温度，并对其相态进行了研究，在 1985 年又成功地利用电子探针测定了副矿物熔融包裹体物质成分（李兆麟，1986a、1986b、1990）。

（1）*淬火油浸测温法* 首先将副矿物如锆石、榍石、磷灰石等置于玻璃片上，盖上玻片，选用小于副矿物折光率的浸油滴入样品内，在显微镜下便可清晰观察到副矿物中包裹体形态及相态。经描述后用酒精将浸油清洗干净，将样品置于石英管中放入淬火炉加温，按缓慢升温、阶段恒温方法进行实验。加温试样经高温淬火后将实验样品自石英管取出，并放置在玻片上加浸油再进行显微镜下观察，了解高温状态下熔融包裹体相态变化的特征。加温实验直到副矿物中熔融包裹体达到均匀化状态为止，这时的温度即为相应副矿物的形成温度，它接近于成岩最高温度。

（2）*均匀法* 在上述方法基础上于 1986 年成功地利用副矿物直接进行了均匀化成矿

温度测定。选用具光滑晶面的锆石、磷灰石等的良好晶体（这些晶体实质上可起二面光薄片的作用），在高倍显微镜下可以直接观察到副矿物中熔融包裹体特征。在详细描述（可同时拍照）包裹体形态大小及相态后，将样品移至高温加热台直接加温，按缓慢升温、阶段恒温进行试验，可以直接观察到热状态熔融包裹体相态转变的全过程。所获得均匀化温度比较直观而准确。如在加热台不易于观察可兼用淬火法进行测定。

在做加温实验时详细观察副矿物中熔融包裹体在热状态下相态转变的过程，对于了解岩浆性质及高温状态下相态平衡条件有着重要意义。一般据熔融包裹体气相之比例及形态可以判断岩浆之粘度与密度：气相比例大且呈圆形者密度及粘度较小；如包裹体经淬火后气相呈圆形，则其密度及粘度较小；如淬火后未见气相出现或气相呈筛孔状，则岩浆粘度及密度较大。

在研究工作中曾对我国华南、西南某些花岗岩锆石中熔融包裹体进行了研究，测得其均匀化温度为900～1100℃，始熔温度为700～900℃。为了比较副矿物与造岩矿物形成温度，曾选择部分岩体进行研究，测得副矿物熔融包裹体均匀化温度为925～1100℃，造岩矿物石英的为920～1050℃，其中石英气液相包裹体均匀化温度为100～590℃。由此可知岩浆岩副矿物晶出温度高于造岩矿物。

利用淬火油浸法或均匀法测定副矿物熔融包裹体形成温度及利用电子探针测定其成分是当前国内外成岩温度测定及物质成分研究方法上的重大突破，对研究岩浆早期结晶作用、岩浆性质、相态平衡、物质成分有重要意义。

此法还可应用于空间科学（陨石、月岩研究）、古板块、陨石坑、沉积-变质岩及现代陆相或海相火山喷发形成条件、冲积砂矿等方面研究，故有较大实用意义。

4．围压对气液包裹体和熔融包裹体均匀化温度的影响

利用矿物中气液或熔融包裹体测定的成岩、成矿温度通过压力校正可获近似的真正成岩、成矿温度。Massare等（1987）发明了一种新的高压（达700MPa）高温（达1400℃）显微加热台（见李兆麟，1990），通过该仪器可以了解压力对均匀化温度的影响，为测定真正成岩、成矿温度提供了新手段。围绕台体通循环水冷却，使得台体内壁温度不超过150℃，以保证压力台体机械强度。呈圆筒形的台体炉膛有效使用面积约为0.05cm^2。实验时将矿物晶体制成直径4mm、厚度1mm的二面光薄片，所观测的包裹体直径为50～100μm。实验结果表明，水热环境下合成石英在200～250℃和0.1～400MPa的条件下，压力对含水流体包裹体均匀化温度影响为100MPa下降9℃（9℃/100MPa）；压力对熔融包裹体均匀化温度影响更大，在560～850℃和0.1～400MPa的条件下均匀化温度下降的速度达70℃/100MPa。这种高压热台对均匀化温度的压力校正有重要作用。关于气液包裹体均匀化温度校正问题，研究者曾通过不同温压条件下合成水晶的途径进行过研究，所获压力对温度校正值与上述有所差异，约为20～50℃/0.5×10^8Pa、110～147℃/1×10^8Pa、140～185℃/2×10^8～2.5×10^8Pa。这一问题有待进一步研究。

二、成分的测定

测定包裹体成分主要是为了了解成矿介质的性质。近十年来科学技术的发展有力地促进了包裹体微区、微量元素的成分分析，现分述如下。

1．成矿溶液成分测定

成矿溶液成分分析表明包裹体中除含常量元素Al、Si、K、Na、Mg、Fe外，还含有

HCO_3^-、F^-、Cl^-、BO_4^{2-}、SiF_6^{2-}、Ar、Li、Rb、Cs、Zr、Ti、Sc、Ga、W、Sn、Cu、Pb、Zn、Au 等。成矿溶液提取一般可用研磨提取及爆裂提取两种方法。具体操作是将 5～10g 样品放入玛瑙研钵，注入去 CO_2 离子水进行研磨，提取包裹体成矿溶液，或把它放在封闭玻璃管或铂金坩埚中加热爆裂后用去离子水提取。经测定提取液 pH、E_h、电导率后可分别用原子吸收光谱、ICP 及离子吸收光谱测定其常量元素及微量成分含量。

测定金矿床成矿溶液中金含量对金矿床研究有重要作用。原苏联某金银矿床成矿溶液中金的分析结果表明，在含金组合中金含量达 1650μg/L，早期石英和磁黄铁矿-黄铁矿组合的为 0.05～0.06μg/L，有着明显的区别，这对金矿找矿工作有指导意义。陶恭益等(1989) 曾利用石墨炉原子吸收法测定了矿物中包裹体超痕量金，方法是将样品中包裹体打开后用过氧化氢、盐酸溶液分别浸取金，然后用 N-Z 辛基苯胺-间二甲苯萃取溶液中的金，接着直接用石墨炉原子吸收法测定有机相的金。此法简便、灵敏，绝对灵敏度为 2.0×10^{-12}g/L，检测限为 0.00005×10^{-6}。他测得石英中包裹体含金量为0.079×10^{-6}～0.634×10^{-6}（表 15-7）。此分析方法效果良好。

表 15-7 包裹体中金含量

试样号	原矿物中 Au 含量（$\times10^{-6}$）	包裹体中 Au 含量（$\times10^{-6}$）
B_2	2.8	0.079
R_4	49.0	0.030
R_{10}	600.00	0.634

2．气相成分分析

包裹体中常包含一定量气体如 H_2O、CO_2、H_2、CO、N_2、CH_4、C_iH_t、Ar 等。微量气体含量主要利用带热解炉装置的色谱仪或色质联用色谱仪进行分析。1979 年我们制造出微量气体色谱仪热解炉装置。它与当前国内外同类热解系统相比，在技术上有较大的改进，具有样品用量少、分析速度快、操作简便和灵敏度高的优点。该仪器装置分析样品质量为 40mg、粒度为 0.5～0.25mm 及 0.25～0.1mm。

3．成矿溶液浓度测定

包裹体中成矿溶液浓度（或盐度）的研究，对探讨成矿溶液性质及其与成矿的关系、在低温条件下冰水化合物相态平衡、共结温度、地球化学找矿及成矿机制等方面均有重要作用。此外，还可以借助冷冻法确定岩浆挥发分气体的性质。成矿溶液浓度的测定可以在不打开包裹体的情况下通过物理化学方法或测冰点法进行。

根据稀溶液定律，溶液中溶质 B 的质量摩尔浓度 m_B 愈大则冰点愈低。如 m_{NaCl}为 1mol/kg 时冰点为 -3.37℃，3mol/kg 时为 -10.815℃。利用这一原理通过测定包裹体中成矿溶液冰点与人工合成不同浓度溶液冰点作比较，可以大致求出包裹体中成矿溶液的浓度或盐度。这些参数测定主要用冷冻台或冷热二用台（法国 Cxaimeca）测定，其温度范围为 -180～600℃。冰点可认为是在负温条件下溶液开始结冰的温度，或是在过冷却后回温过程中最后冰块溶解的温度。共结温度是在成矿溶液过冷却后，温度上升过程中的初溶

温度。不同体系共结温度（t_m）不同，如：NaCl-H_2O，$t_m = -21.1$℃；KCl-H_2O，$t_m = -10.6$℃；NaCl-KCl-H_2O，$t_m = -23.0$℃；NaCl-$CaCl_2$-H_2O，$t_m = -55.0$℃；NaCl-$MgCl_2$-H_2O，$t_m = -35.0$℃；NaCl-Na_2CO_3-H_2O，$t_m = -21.0$℃；NaCl-Na_2SO_4-H_2O，$t_m = -21.5$℃；Na_2CO_3-$NaHCO_3$-H_2O，$t_m = -3.3$℃；Na_2CO_3-H_2O，$t_m = -2.1$℃。此外，不同体系共结晶体之物理性质（晶体形态、均质性、折光率等）不同，可据此来判别体系的性质。可以利用三相包裹体（$L + C_{NaCl} + G$、$L + C_{NaCl} + G$）子矿物溶化温度及 NaCl-KCl-H_2O 三元相图来确定 NaCl 和 KCl 的浓度。

4．包裹体固相成分分析

包裹体固相物质包括熔融包裹体中晶质、非晶质，气液相包裹体中的子矿物及打开包裹体后在矿物表面形成的沉淀物，不同固相物质可分别应用下列方法分析。

（1）电子探针分析　此法主要利用含熔融包裹体二固光薄片进行分析，也适合于分析打开包裹体后在矿物表面形成的沉淀物。此法需对二面光薄片进行加工，使包裹体露于矿物表面或接近表面后通过制样在电子探针仪上进行分析。

（2）激光光谱分析　适合于熔融包裹体、多相包裹体、固相及气液包裹体成分分析。由于激光束穿孔深度较大，故利用一般二面光薄片即可。但分析包裹体成分同时还会混入主矿物之成分，因此需对不含包裹体的主矿物部分同时进行分析比较，才能获得较准确包裹体物质成分。

（3）激光拉曼探针分析　这是一种不破坏样品的单个包裹体分析方法。利用激光拉曼探针目前可以分析熔融包裹体或气液单个包裹体的气相成分，其分析气体种类有 CO_2、N_2、CH_4、CO、H_2、H_2S、SO_2 等。黄伟林等（1988）利用 U-1000 型激光拉曼探针测定了流体包裹体成分。由于此种分析属非破坏性分析，样品用二面光包裹体薄片即可。对不同的被检测物质 B，摩尔分数 x_B 的检测限为 1%～2%，可分析大于 10μm 的单个包裹体。作者曾对湖南东坡多金属矿气液包裹体进行了分析，结果是：CH_4 摩尔分数为 4.35%～4.6%，CO_2 的为 54.5%～95.4%，H_2S 的为 2.0%。夏林圻等（1990）利用相同型号激光拉曼探针对浙江桐庐寿昌中生代火山杂岩石英晶屑及斑岩中的熔融包裹体气相成分进行了分析，发现不同岩类成分各异，其中 CO_2 41.4%～70.5%、N_2 2.4%～9.0%、CH_4 3.9%～13.5%、H_2O 11.5%～31.7%、CO 8.3%～25.2%、H_2 4.3%～11.7%、H_2S 7.4%～10.2%、SO_2 3.0%～6.9%（均为摩尔分数），大致有 $CO_2 > H_2O > CH_4 > H_2 > H_2S > N_2 > CO > SO_2$ 的序列。据气体成分的含量通过热力学计算，可求出 $p_{总}$、f_{O_2}、f_{CO_2}、f_{H_2O}、f_{CH_4}、f_{CO}和 f_{H_2S}等的物理化学参数。

（4）扫描电镜分析　适用于熔融包裹体固相物质及气液相包裹体中超微矿物及液相蒸发沉淀物元素分析，仪器主要是带能谱波谱扫描电镜。由于熔融包裹体暴露于矿物表面或含气液相包裹体样品敲碎后液相及子矿物保留在矿物表面，液相蒸发后析出沉淀物，带能谱波谱扫描电镜电子束激发这些矿物表面的固相物质后，便能分析出各元素含量。1982 年南斯拉夫人 D·克霍尔巴叶利用扫描电镜分析，在黄铁矿气液包裹体中发现石英、白云母、黑云母、正长石、天青石、钠长石、斜长石、碳酸盐酐和硫化物等。美国的研究人员用带有衍射附件的透射和扫描电镜研究了气液包裹体组成，准确测出子矿物单位晶胞参数及白云母、石盐、钾盐、氟硫盐、黑镁铁锰矿等子矿物。由于此法是利用矿物爆裂测定表

面的沉积物，而在高温条件下可能使部分元素蒸发或发生不均匀爆裂而导致误差，因此属于一种半定量分析方法。

(5) X射线光谱分析　适合于测定打开气液包裹体后在矿物表面形成的沉淀物，此法样品制备及分析方法与扫描电镜相同。

美国科研人员曾用此分析方法对锡石矿床中锡石、石英、绿柱石、黄玉中的气液包裹体化学元素进行了分析，这些元素主要有 Na、K、Mg、Ca、Al、Si、Ti、Nb、W、S、Cl、Mn、Fe 和微量元素 Sc、Ta、Zn、Cu 等。固体矿物有重钽铁矿、刚玉、赤铁矿、白钨矿、萤石、尖晶石等，粉末状物质有 K、Na、Mg、Fe、Al 的氧化物和 K、Ca、Fe、Al 的锑酸盐和硅酸盐等。该方法分析结果是探讨成矿溶液性质的宝贵资料。

(6)同步辐射加速器的X射线荧光分析　利用同步辐射来研究矿物晶体的方法，近几年发展迅速，可用于准确测定矿物微区成分及在高温高压实验条件下的物相测定，还可应用于测定矿物熔融包裹体成分及微矿物结构分析，是一种应用前景非常广阔的分析方法。

(7) 质子诱导-X射线发射探针分析　应用质子探针可对非破裂性包裹体进行成分测定，但只能测定原子序数大于11的元素，原子序数越大，分析灵敏度越高，对不同成分的检测限范围为 $1\times10^{-6}\sim10\times10^{-6}$。

5. 气液包裹体同位素分析

矿物中包裹体同位素分析始于60年代。由于成岩、成矿介质封存于包裹体封闭体系中不易逸散及产生同位素交换反应，所以分析结果更能反映出原始成岩、成矿介质的同位素组成。研究者常测定包裹体中 $^{40}Ar/^{40}K$、$^{36}Ar/^{40}Ar$、δD‰、$\delta^{18}O$‰、$\delta^{13}C$‰、$\delta^{34}S$‰ 等同位素数据，以便探讨岩石、矿床的年龄及其成因。

80年代至90年代，同位素分析技术的发展有力地促进了包裹体同位素的研究。我国已建立包裹体 C、H、O 同位素连续测定装置。其分析方法是选用 10～20g 经过处理的样品（如石英、电气石、萤石等），通过真空粉碎、球磨或真空爆裂提取包裹体中的水并在质谱仪中进行分析。加拿大研究者采用热爆裂提取包裹体水、用质谱仪测定铅锌矿石英中流体包裹体内 Rb、Sr、Pb、Nd、Sm 同位素的方法取得了完满的结果，对解决成矿年代及成矿物质来源有指导意义。原苏联学者采用各种显微探针对熔融包裹体进行了测定，取得了一定的进展，认为岩石包裹体中的惰性气体及惰性气体同位素是矿化指示剂，对指导矿产勘查有重要作用。我国学者常利用包裹体的 δD 值与矿物的 $\delta^{18}O$ 值之间的关系探讨矿床成矿物质来源和矿床成因。如安徽天头山、盘圭金矿 δD 值为 -90‰～-95‰，$\delta^{18}O$ 值为 -44.99‰～-5.61‰，表明成矿溶液为岩浆水与大气降水混合型。

6. 微钻提取法成矿溶液分析

用微钻提取包裹体成矿溶液是比较直接的一种方法。但此法的先决条件是包裹体必须较大，一般对石盐、石膏、萤石、方解石晶体中包裹体分析比较有效。1988年 Lazar 等为了准确测定石盐包裹体成矿溶液成分，专门设计了一种微钻，并利用 Dionex-2010 离子色谱仪分析其成分。样品为红海深海钻227号并位麦亚尼亚石盐。结果如下：Na^{+} 2810、K^{+} 307、Mg^{2+} 1900、$Ca^{2+}<7$、$Cr^{2+}<20$、$Li<5$、Cl^{-} 6340、SO_4^{2-} 337、Br^{-} 37.2（单位均为 $m$mol/kg）。石盐包裹体成矿溶液成分可反映出原海水浓缩成石盐沉积期间的卤水化学成分变化情况。它是测定古海水化学成分的一个重要手段。

三、热力学研究

关于矿物包裹体中物理化学参数的热力学研究，在国内外都进行了较多的工作。所应用的一般热力学基础知识包括化学平衡常数计算、摩尔分数计算（$\sum_{i=1}^{k} x_i = 1$，x_i 表示某组分的摩尔分数）、道尔顿分压定律（$p_i = x_i p_{总}$，p_i 是某组分的分压，x_i 表示某种组分的摩尔分数，$p_{总}$ 为体系总压力）、亨利定律（$f_i = kx_i$，k 为亨利系数，x_i 为某组分的摩尔分数）。

1．包裹体阳离子比值温度计

（1）K/Na 原子比温度计　利用 White（1968）作出的 K/Na 原子比和温度的线性关系图，只需测出包裹体中 K/Na 原子比，按图即可求出温度。

（2）K-Na-Ca 温度计　Fournier（1973）假定 K-Na-Ca 在流体或水溶液中达到化学平衡，并考虑到 Ca 对 Na/K 比与温度的依存关系，据许多包裹体成分分析结果和相应温度测定进行线性回归得到：

$$\lg\frac{\mathrm{Na}}{\mathrm{K}} + B\lg\frac{\sqrt{\mathrm{Ca}}}{\mathrm{Na}} = -2.24 + \frac{1647}{T} \tag{15-1}$$

T 的单位为 K。式中包裹体温度大于 100 ℃时 B 为 1/3，温度小于 100℃时为 4/3。低于 75℃时则把（15-1）式改为：

$$\lg\frac{\mathrm{Na}}{\mathrm{K}} + \frac{4}{3}\lg\frac{\sqrt{\mathrm{Ca}}}{\mathrm{Na}} - A = -2.24 + \frac{1647}{T} \tag{15-2}$$

式中：$A = 1.36 - 0.2171\lg\frac{p_{CO_2}}{p^{\ominus}}$。$p^{\ominus}$为标准压力，1993 年国家标准取为 100kPa。

这样，只要测出包裹体 Na、Ca、K 的摩尔浓度及 p_{CO_2}，代入（15-2）式即可解出相应的温度。

2．分压（逸度）计算方法

只要精确测出包裹体中 H_2O、H_2、N_2、CH_4、CO_2 和 CO 等各种气体成分即可计算出分压。

（1）一般分压确定方法　矿物包裹体为单相时，可假设各种气体为理想气体（符合道尔顿分压定律），计算出矿物包裹体中各气体摩尔分数 x_i，代入 $p_i = x_i p_{总}$，即可计算出各种气体的分压值。如包裹体为多相时，需测出各相包裹体成分，并计算出各相气体所占比例，然后按下式求出气体混合分压：

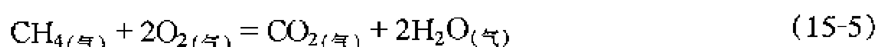
$$F_{混} = F_{液}x + (1-x)F_{气} \tag{15-3}$$

其中 x 为混合比例，$F_{气}$ 为包裹体气相成分按道尔顿分压定律求出的分压值，$F_{液}$ 为矿物包裹体中液相水溶气体按亨利定律求出的分压值。另外，（15-3）式中 $x = \frac{Y}{V} = \frac{Y}{Z+Y}$（$V$ 为包裹体总体积，Y 为气相体积，Z 为液相体积）。

（2）f_{O_2}的确定　假设包裹体封闭时，各种气体或水溶液气体（H_2O、H_2、CO_2、CO、CH_4 和 O_2 等）在某一温度条件下已达到化学平衡，便可用下列反应式进行计算：



$$H_2O_{(气)} = H_{2(气)} + 1/2\ O_{2(气)} \tag{15-4}$$



$$CH_{4(气)} + 2O_{2(气)} = CO_{2(气)} + 2H_2O_{(气)} \tag{15-5}$$

由（15-4）可得：

$$\lg(f_{O_2}/p^{\ominus}) = 2\lg K_4 + 2\lg(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}) + 2\lg(\frac{\gamma_{H_2O}}{\gamma_{H_2}}) \quad (15\text{-}6)$$

同理由（15-5）可得：

$$\lg(f_{O_2}/p^{\ominus}) = \lg(p_{H_2O}/p^{\ominus}) + 1/2\lg(\frac{p_{CO_2}}{p_{CH_4}}) + \lg\gamma_{H_2O} + 1/2(\frac{\gamma_{CO_2}}{\gamma_{CH_4}}) - 1/2\lg K_5 \quad (15\text{-}7)$$

上述公式中，γ_i 为 i 组分的逸度系数，K_4、K_5 分别为（15-4）、（15-5）式的平衡常数，p_i 为组分 i 的分压。

（3）f_{S_2} 的确定　确定硫逸度 f_{S_2}，一般是借助矿物共生组合来编制 f_{S_2}-f_{O_2} 逸度图，或列化学反应式，测得相应数据，计算 f_{O_2}。如磁黄铁矿和黄铁矿共生时可建立下列反应式：



$$Fe_3O_{4(固)} + 3S_{2(气)} = 3FeS_{2(固)} + 2O_{2(气)} \quad (15\text{-}8)$$

然后测出有关包裹体数据，计算出 f_{O_2}。设固相活度为 1，按下式可求出 f_{S_2}：

$$\lg(f_{S_2}/p^{\ominus}) = 2/3\lg(f_{O_2}/p^{\ominus}) - 1/3\lg K_8 \quad (15\text{-}9)$$

3．pH 值计算

测出包裹体中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的摩尔浓度和温度，通过下列反应式计算 pH 值：



$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-} \quad (15\text{-}10)$$

由上式有：

$$K_{(a)} = \frac{(a_{H^+})(a_{CO_3^{2-}})}{(a_{HCO_3^-})} = \frac{(a_{H^-})(c_{CO_3^{2-}})(\gamma_{CO_3^{2-}})}{(c_{HCO_3^-})(\gamma_{HCO_3^-})}$$

两边取对数后得下式：

$$pH = -\lg a_{H^+} = \lg K_{(a)} - \lg\frac{c_{CO_3^{2-}}}{c^{\ominus}} - \lg\gamma_{CO_3^{2-}} + \lg\frac{c_{HCO_3^-}}{c^{\ominus}} + \lg\gamma_{HCO_3^-} \quad (15\text{-}11)$$

式（15-11）中 a_i 是溶质 i 的活度；γ_i 是 i 组分的活度系数，它是温度和离子强度（I）的函数；c_i 是摩尔浓度；$c^{\ominus}$ 为标准摩尔浓度，通常取为 1mol/L。若测得矿物包裹体中 $H_2CO_3 + HCO_3^-$、$H_2S + HS^-$、$HS^- + S^{2-}$、$NH_4^+ + NH_3$ 和 $HSO_4^- + SO_4^{2-}$ 的质量摩尔浓度和温度，则可按上述方法建立计算 pH 值的方程。

此外，pH 值（$pH = -\lg H^+$）可据 CO_2 在溶液中反应平衡计算：

$$N = c_{HCO_3^-} + 2c_{CO_3^{2-}} + c_{OH^-} - M \quad (15\text{-}12)$$

其中 N 为氢离子物质的量浓度，c 为物质的量浓度，M 为阴阳离子物质的量浓度总和的差值。

$NaCl$-H_2O 体系的 pH 值，只要有盐度、温度、压力数据，从表格上便能查出。

4．E_h 值计算

如知道溶液体系中任何氧化-还原对的活度以及在相应温度、压力下的标准电极电位，则可求出 E_h 值：

$$E_h = E_0 + RT(nF)^{-1}\lg\frac{〔氧化态〕}{〔还原态〕} \tag{15-13}$$

其中，E_0 为标准电极电位，R 为气体常数，F 为法拉第常数，T 为温度，n 为反应中电子的得失数，〔氧化态〕为反应氧化状态一侧的活度积，〔还原态〕为反应还原状态一侧的活度积。

5.金属元素溶解度计算

借助矿物包裹体成分计算可求出金属元素的溶解度。例如氯化物溶液中金属硫化物 MS 的溶解度可由下式计算：

$$S = \frac{K_{MS}(a_{H^-})^2\phi}{(m_{H_2S})\gamma_{M^{2+}}\gamma_{H_2S}} \tag{15-14}$$

式中 S 为溶解度，$\gamma_{M^{2+}}$ 为金属元素的活度系数，K_{MS} 为下列反应的平衡常数：



$$MS_{(固)} + 2H^+ = M^{2+} + H_2S_{(液)} \tag{15-15}$$

式(15-14)中 $\phi = \sum_{n=0}^{4} K_n'(m_{Cl})^n$，$K_n'$ 是各氯化物络合物反应的化学平衡常数。

进行上述各热力学参数计算的前提是化学反应达到平衡状态，若不平衡则不成立。

6.矿物中包裹体气体成分的物理化学参数图解

运用热力学原理计算包裹体成分的物理化学参数比较繁琐。李秉伦等(1986)在做此工作时，假定气液包裹体的挥发性成分(主要为 H_2O、CO_2、CO、CH_4、H_2 和 O_2)之间存在三种基本反应($H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$、$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$、$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$)并已达到反应平衡。作者对超临界状态的成岩、成矿作用作了数种压力下的 $\lg f_{O_2}$-T、$\lg f_{CO_2}$-T 和 E_h-T 图解。利用这些图解，不必经过繁琐的计算便可得出成岩、成矿的 f_{O_2}、f_{CO_2} 以及氧化还原电位、平衡常数和平衡压力等参数。徐文炘(1991)注意到上述图解仅适合于理想气体状态下形成的包裹体体系而不能用于其它体系，但包裹体在自然界中可以分别在气相、液相和气液相体系中捕获，并且三种体系中气体元素的物理化学行为有明显不同，也与理想气体有较大的差别。因此作者设计出包裹体中水溶气体成分的物理化学参数图解，计算出 1～3mol/L NaCl 体系、100～500℃条件下 CO_2、CH_4、H_2、CO、N_2、H_2S 和 SO_2 的亨利常数以及上述成分在 100～350℃时的分配系数和气液平衡常数；设计出矿物包裹体中含气体水溶液的 $\lg f_{CO_2}$-T、$\lg f_{O_2}$-T、$\lg f_{CO}$-T 和 $\lg f_{CO_2}$-pH 物理化学参数图解。这些图解适用于矿物包裹体均匀化到液相的体系，在已知成分及温度的条件下在图表中很容易求出逸度。李秉伦等(1986)的图解适用于均匀化到气相的包裹体体系。

第三节　包裹体研究在地球化学找矿中的应用

矿物包裹体研究在地球化学找矿中的应用已有数十年的历史，在实践中发挥了积极的作用。近十多年来，国内外对热压地球化学找矿法的研究有很大进展，目前已成为综合找矿

的重要组成部分。现将常用几种方法介绍如下。

一、蒸发晕找矿法

在热液矿床形成过程中，成矿溶液沿围岩裂隙运移时将向四周产生扩散及渗透交代作用，并使围岩矿物重结晶或沿矿物微裂隙渗透，形成大量次生包裹体。因此近矿围岩矿物中次生包裹体数量增加。由于溶液向裂隙四周扩散活动的能力将随着远离其活动中心而减弱，即溶液温度、浓度、透渗能力都有逐渐下降的趋势，所以在近矿围岩范围单位面积矿物中包裹体的数量具一定变化趋势，离成矿溶液活动中心愈近，包裹体数量愈多，这种现象称为蒸发晕。

野外取样可在单位面积($1m^2$)岩石中通过定点或检块法进行。为了比较蒸发晕异常值，应在远离矿化地段取样，以确定背景值。

为了确定深部盲矿体的存在可以在钻孔及坑道内进行定点取样，取样距离依据钻孔深度及坑道长度而定，一般为5～20m。

对我国江西德兴铜矿、陕西铜峪铁矿等矿床进行的蒸发晕研究表明，矿体所在位置脉冲分别大于3000和160000，与化探原生晕形态相一致，并与矿体所在位置相吻合。已有资料表明蒸发晕的异常值多出现在矿体上方，证明蒸发晕法是可取的。

二、热晕找矿法

在成矿作用过程中，成矿热液多沿一定构造裂隙运移，并沿热液通路扩散、渗透，因此在矿体附近会产生温度异常区。如在矿区范围利用一定网格尺度进行取样测温(爆裂法、均匀法)，将所获得的温度值用等值线进行圈定，可获得热晕圈。凡温度高处为异常区，可以指示隐伏矿体存在的位置，故研究者常用热晕寻找盲矿体。此外利用热晕可以研究区域或矿区范围内成矿溶液运移方向或成矿后构造对矿体的影响。在矿区范围内利用矿物包裹体测温确定成矿溶液运移方向是一个行之有效的方法。确定成矿溶液运移方向对找矿工作有指导意义。

在我国，不少单位开展了热晕找矿方面的工作，并取得了良好效益。

三、热压地球化学和地球化学综合找矿法

由于矿床形成的地质条件是复杂的，为了在找矿工作中获得更大的效果，近年来国内广泛应用热压地球化学和地球化学的综合方法进行找矿。原苏联用此法研究多金属矿床、金矿获得了良好的效果。我国在钨矿研究工作方面也取得初步成果。

成矿物质沉淀不但受含矿热液活动、温度控制，而且受盐度及溶液中元素含量的制约。因此矿化范围除产生爆裂活度[❶]、温度异常外，在矿体周围的围岩中经常形成某些元素丰度值增高的原生晕，所以利用蒸发晕、热晕、浓度值、原生晕等综合参数判别矿化区域会得到良好的效果。

综合找矿法是在矿田范围内选择剖面，按一定距离及岩性变化布置采样点，对同一样品同时进行爆裂活度、温度、盐度及微量元素或稀有元素光谱分析的方法。此法优点是不同方法在找矿工作中相互补充，同时通过原生晕的研究可以验证蒸发晕法的正确性。

四、成矿溶液浓度(盐度)找矿法

成矿作用不但与温度、压力有关，而且与浓度有着密切关系。例如在相似的地质条件下

---

❶ 爆裂活度指一定粒度、一定质量的矿物在单位时间内包裹体爆裂的次数。

有一些斑岩含铜，形成具有工业价值的斑岩铜矿，另一些斑岩则不含铜。通过研究，发现矿化与成矿溶液浓度的高低有密切关系。据20多个斑岩铜矿的统计资料，包裹体中成矿溶液浓度达20%～65%，即含铜斑岩具高浓度的特点。例如宾厄姆斑岩铜矿高盐度包裹体分布范围与矿体形状一致。因此可以用高浓度的包裹体作为斑岩铜矿的找矿标志。此外金、钨、锡、铜等矿床亦与高浓度包裹体密切相关。

五、矿物中包裹体的微量元素找矿法

地球化学找矿工作中常利用元素分散晕异常找矿，因为元素的迁移与富集均与一定地球化学作用有密切关系。矿物中包裹体不但包含着固相岩浆或成矿溶液的物质成分，而且保存着原始岩浆射气和成矿的挥发分介质。不少研究资料表明，不同成岩成矿作用不但与温度、压力有关，而且与挥发分微量气体有密切关系。由于金属元素大多以络合物形式迁移，而挥发分是络合离子的重要组成部分，因而成矿作用中金属离子浓度常与挥发分含量呈正相关关系。在矿床范围内矿物中包裹体的某些微量气体含量相对有所增高，形成异常气晕，它可以作为找矿的重要线索。

据不同成矿作用中包裹体的组分及含量的变化关系，可以确定矿体的含矿特征。包裹体中微量气体组分是复杂的，我们可以利用某些特征组分的变化指导找矿。不少研究资料表明，金、锡、钨、稀有金属伟晶岩等矿床的矿化强度常与包裹体中 CO_2 含量呈正相关，此外，含水晶伟晶岩中晶洞发育程度也与 CO_2 含量相关，因此包裹体中 CO_2 含量可以作为上述各类矿床的找矿标志。

六、重砂爆裂找矿法

1965年在金属矿床地质找矿工作中耶尔马科夫曾成功地采用过重砂爆裂法（见李兆麟，1986）。近年来提出了分散流、水系测量、多金属综合找矿法。重砂爆裂找矿法对进一步应用综合方法找矿起着重要作用。它主要利用与金属矿物共生的轻矿物及重砂碎块如石英、方解石、萤石等。在多金属热液矿床中脉石英多与金属矿物共生，石英中常保留大量包裹体，能反映出成矿信息。由于石英抗风化能力强，能较长期保留在细粒度重砂中，所以研究这些矿物中的包裹体有助于对原生矿的追溯。

该方法是在区域范围内次生晕水系中定点采重砂样，利用灰色以及浅灰色重砂（细粒级矿物）通过重液分离选择石英、方解石等矿物碎块1g进行爆裂实验。样品加热至700℃时，如果是来自热液矿床的细砂则有较强的爆裂效应和活度。在同一区域次生晕同质量的重砂样品的爆裂强度越大、活度越高则它越接近于原生矿床的覆盖冲积层。近矿体的重砂爆裂活度每克达数百上千。耶尔马科夫曾利用此法沿河流追索，发现了含金石英脉。

七、矿物中包裹体氡气找矿法

放射性铀矿床矿物包裹体中可以捕获一些放射性元素 ^{238}U、^{235}U、^{232}Th 等，它们在衰变过程中可产生放射性元素 Ra、Ac 和 Th，再进一步衰变就形成惰性气体（如 $^{226}Ra \rightarrow \alpha + ^{222}Rn$、$^{227}Ac \rightarrow 2\alpha + ^{219}Rn$、$^{228}Th \rightarrow 2\alpha + ^{220}Rn$），这些气体称射气。钍射气、锕射气都是镭射气氡的同位素，三种气体都是放射系列的中间产物。这些放射性气体是放射性元素按放射性元素的指数定律衰变而成的。含放射性元素的包裹体是在含铀热液沿裂隙运移并在一些矿物裂隙溶解重结晶过程中形成的次生包裹体，这些包裹体距矿体越远数量越少，温度越低。因此可以利用包裹体中的氡作为寻找热液成因的含铀盲矿体的指标。

野外取样方法与上述蒸发晕、气晕相同。在区域范围内可按剖面线定点取样。考虑到

热液铀矿床形成过程中大部分含铀热液向围岩扩散并沿矿物裂隙形成大量次生包裹体，因此可以使用单矿物或全岩样进行测定。样品重量为 1 g，置于爆裂仪中进行爆裂。在测定氡气前，先测定次生及原生包裹体温度，以确定含铀次生包裹体及原生包裹体的起爆及终爆温度，然后进行氡气测量。测氡射气仪是由爆裂仪及 F_6-125 钍分析仪、DF-104 型定标器组装而成的。

我国 701 矿利用氡气晕找矿获良好效果。在该矿通过不同勘探线等距离取样 119 个，进行氡气测量并绘氡气晕图，发现在该矿 NNE 向断裂东南侧有明显氡气晕存在。Rn 相对含量（以单位质量样品在一定时间间隔内的计数率来表示）达 67 脉冲数/（g·min），与地表出露矿体位置相吻合。各剖面氡气异常范围基本上与下伏铀矿体位置相符，氡气异常强度为 30～130 脉冲数/（g·min）。此外，样品温度变化和氡气测量数值变化呈正相关关系，距矿体越近温度越高，射气浓度越大。

纵观以上各点，利用矿物中包裹体测定成岩成矿温度、成矿溶液浓度及成矿介质成分，可以帮助我们了解矿床成因、成矿溶液运移方向，从而有利于我们找寻盲矿体。这一研究工作有助于地球化学找矿工作的开展。为使读者便于参考对比，现将国内外某些不同类型矿床热压地球化学找矿参数特征列于表 15-8（李兆麟，1988）中。

表 15-8　矿体或成矿溶液来源附近热压地球化学参数变化特征

矿床类型	所用热压地球化学参数	近矿体或成矿溶液来源变化	资料来源
原苏联萤石矿床	爆裂活度	矿体厚度为 1.5～17m，蒸发晕宽 17～50m，部分矿床 4～6m	耶尔马科夫等（1966～1973）
原苏联多金属矿床	爆裂活度、爆裂温度、均匀化温度、成矿压力、盐度	爆裂活度比矿体大 7～8 倍，脉冲数增加到 445，晕宽 100～250m。成矿温度近矿脉升高 20～60℃，热晕宽 300m。盐度近矿脉升高。压力近矿脉升高 8～10MPa，部分为 10 × 10^5Pa，升压范围 200m。局部近矿脉温度下降与淋滤作用相关	耶尔马科夫、库兹涅佐夫等（1960～1973）
中国多金属矿床（湖南 Pb、Zn、Fe 及 Sb 矿床）	爆裂活度、爆裂温度、包裹体特征	爆裂活度近矿体脉冲数增高，达 400～1000。主要成矿温度：夕卡岩铁矿化 450～670℃，Sn、W、Mo 矿化 350～200℃，热液硫化物矿化 100～380℃	范启溉（1981）
原苏联伟晶岩矿床	爆裂活度、爆裂温度、均匀化温度	蒸发晕宽 7～40m，近矿脉增大。西伯利亚某伟晶岩均匀化温度变化规律指示成矿溶液运移方向。高温区 210～280℃（绿柱石），低温区 175～210℃，Nb、Ta 在低温区富集	耶尔马科夫、李兆麟（1961～1973）
中国伟晶岩（福建某地含 Nb、Ta 伟晶岩）	均匀化温度、微量气体及包裹体特征元素含量综合参数	由非矿化第Ⅰ类型块状微斜长石伟晶岩至第Ⅴ类型强钠长石化伟晶岩，包裹体中气体含量下降，均匀化温度由 400～200℃ 降至 200～180℃，CO_2 含量升高，稀有元素 Nb、Ta 及 F 含量升高	李兆麟等（1983）
英国斑岩铜矿	含 NaCl 子矿物三相包裹体丰度、成矿溶液浓度、成矿温度、爆裂活度	爆裂活度、温度、盐度向矿体或 Cu-Mo 矿核部增高，盐度达 26%～60%。由边部至核部温度由 294℃ 变为 400℃，局部高达 725℃。蒸发晕宽 2～9km。近矿范围含 NaCl 子晶三相包裹体增加	纳什穆尔等（1971～1975）

续表

矿床类型	所用热压地球化学参数	近矿体或成矿溶液来源变化	资料来源
中国斑岩铜矿（江西德兴、城门山、西藏藏东等地）	含 NaCl 子矿物包裹体、盐度、均匀化温度、爆裂活度、包裹体沸腾特征及微量气体成分	近矿温度为 150～390℃，中心部分达 670℃。盐度达 15%～56%。近矿包裹体溶液有沸腾证据，成矿溶液中 CO_2 含量高，Au 也高	喻铁阶、李荫清等（1977～1980）
原苏联水晶矿	爆裂活度、盐度、H_2O/CO_2，温度梯度、温度	近具经济价值较大水晶矿脉时，爆裂活度增大。蒸发晕宽 11～80m，温度 120～450℃，近矿脉 H_2O/CO_2 减小	耶尔马科夫、博利科夫斯基、阿纽利耶夫等(1968～1973)
中国水晶矿（湖南、广西等地）	温度、浓度、包裹体特征	近水晶矿化部位包裹体体积增大。由脉石英至水晶晶洞，温度及盐度下降（温度由 360～90℃→314～140℃，盐度由 3.7%～4.2%→3.8%～3.5%），成矿溶液浓度由下部至上部中段下降。热晕宽 100～50m。广西区域成矿热晕达 220km，压力 20～60MPa	李兆麟、张树林、喻茨玫、杜省保等（1978～1981）
原苏联金矿	爆裂活度、浓度、CO_2 含量、Au 含量	活度近矿突然增大，由 0～25 增至 35～400，蒸发晕宽 15～20m。含金矿脉浓度及 CO_2 升高，含金矿化成矿溶液金含量增加达 1～3000 倍。盐度由 10% 升至 30%	科尔尼洛夫等（1973～1976）
中国金矿（山东、安徽、浙江）	温度、盐度、成矿溶液成分、CO_2 及 Cl 含量	由花岗岩至含金蚀变花岗岩温度下降。岩浆岩温度 960～940℃，花岗岩浆分熔液相温度为 300～400℃，成矿温度为 280～420℃，证明成矿溶液来自岩浆分熔粒间溶液。近矿成矿溶液盐度升高，达 30%。从早期硅化蚀变花岗岩到晚期含金黄铁绢英岩 Cl/F、SO_4/HCO_3 升高，即含金成矿溶液中 SO_4、Cl 增加	李兆麟（1983）
原苏联、美国钨锡矿	爆裂活度、均匀化温度	从弱蚀变岩到蚀变岩活度增加；近花岗岩温度升高，近喷发中心每公里升高 33℃	科尔、布雷德肖等（1968～1973）
中国华南钨矿	成矿温度、浓度、CO_2 含量	由花岗岩至含钨锡石英脉温度降低，成矿温度 180～380℃。近矿地段 CO_2 含量增加 5～10 倍，盐度升高 1 倍；成矿温度与从花岗岩分熔液中形成石英的温度近似，证明成矿溶液来自粒间溶液	李兆麟等（1978）
中国锡矿（个旧）	温度、浓度、CO_2 含量、包裹体特征	蚀变岩与含锡矿体温度近似，为 370～325℃。近矿地段含 NaCl 子晶三相包裹体增加。盐度升高至 32%～40%	卢焕章、汪志芬等（1983）
原苏联锑汞矿床	爆裂活度	活度近矿增大，由 0～25→35～400。蒸发晕宽 15～20m。由围岩（砂岩）向矿体增大，近矿则减小	科尔尼洛夫等（1973）
原苏联铋矿床	爆裂活度	近矿体增大，蒸发晕宽 10m	博利科夫斯基等（1971～1973）
原苏联夕卡岩矿床	爆裂活度	向矿体增大，蒸发晕宽 6m	耶尔马科夫（1971～1973）
原苏联油田	爆裂活度、碳氢化合物、包裹体	爆裂活度向花岗岩体方向增大，碳氢化合物包裹体近矿体增多	缅尔尼科夫等（1974）
原苏联火山成因矿脉	爆裂活度	近矿脉有重结晶作用，向矿体活度下降	同恰洛夫等（1973）

第十六章　实验地球化学在矿床地球化学研究中的应用

第一节　概　　述

在过去相当长的一段时间里，实验地球化学的许多研究都与矿床地球化学研究密切相关。例如不同温压、酸碱度、氧逸度条件下的相平衡、不同相的元素分配、矿物溶解度、成矿流体性质和交代作用等研究就与成矿物质来源、成矿元素的存在形式、成矿元素围绕一个岩株呈圆形分布和近矿蚀变作用等研究有密切联系。在客观上，目前已具备一定条件利用实验地球化学某些研究结果说明在矿床地球化学研究中揭示出来的一些规律性问题。实验地球化学研究只能揭示各种在自然界可能发生的反应在实验室条件下的规律，对矿床形成的复杂性和长期性不可能进行实验模拟。因此，实验地球化学研究结果在矿床地球化学研究中的应用是有条件的、初步的、近似的。尽管如此，实验地球化学研究在促进成矿理论研究水平提高方面的重要作用正日益受到重视。

过去大家比较关心的是金属元素在岩浆和岩浆期后热液中的行为，尤其是它们的存在形式，而对搬运这些金属元素和沉淀这些元素的挥发分行为缺乏系统了解。对于内生矿床而言，挥发分在岩浆中聚集以及在岩浆上升和分异时从岩浆中的分离作用具有特别重要的意义。岩浆分异作用的某一时刻会引起挥发分从地球深部向地表带出，与上升的蒸气相一起携带成矿物质。从岩浆中分离出来的挥发分必然要对侵入体的围岩及岩浆岩体本身进行作用。

一大批低温矿床在成因上与岩浆活动关系不密切或根本无联系，它们的形成与地下热卤水活化地层中比较分散的金属元素并把它们转移到适当环境沉淀、富集成矿有关。因此，挥发分的行为与非岩浆成因的低温矿床的关系也是比较密切的。为了突出重点，本章只介绍水、氯、氟及硫的某些行为以及它们与花岗岩浆成矿的关系。

第二节　水

一、对水在中酸性岩浆中浓度的评估

因绝大多数内生金属矿床与中酸性岩浆作用有成因上的联系，所以这里只讨论水在中酸性岩浆中的浓度。根据地质和地球化学观察，水是岩浆主要挥发分之一。水在岩浆中的初始浓度对从岩浆中分离出来的流体量及不同组分（包括金属元素在内）在这些流体中的浓度的计算非常重要，而这些计算结果又关系到对一定体积中酸性岩浆在结晶分异过程中能提供金属量的估计。我们曾根据 Holland（1972）提出的第一种岩浆流体分离的模型计算了岩浆中水的质量摩尔浓度分别为 1.0mol/kg 和 3.0mol/kg 时 Cl、Cu、Zn 在从岩浆中分离出来的流体里的浓度（图 16-1 和图 16-2）。

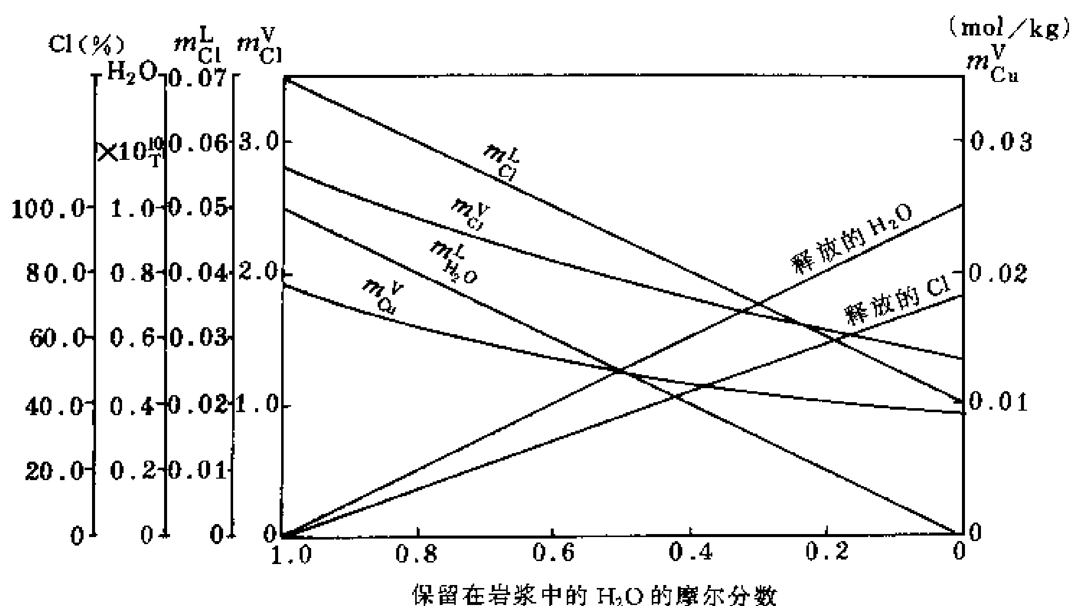


图 16-1　花岗岩岩浆结晶作用发生以前，Cu 和 Cl 在岩浆释放出的流体中的质量摩尔浓度与保留在岩浆中的水的质量分数的关系

计算条件为：岩浆中水的初始浓度 $m^{L'}_{H_2O}$为 1.0mol/kg，岩浆中氯的初始浓度 $m^{L'}_{Cl}$为 0.07mol/kg，氯在岩浆与流体之间的分配系数 $D^{V/L}_{Cl}=40$，岩浆体积为 1km³，岩浆密度为 2.5g/cm³，岩浆中铜浓度为 $m^{L'}_{Cu}=17\times10^{-6}$

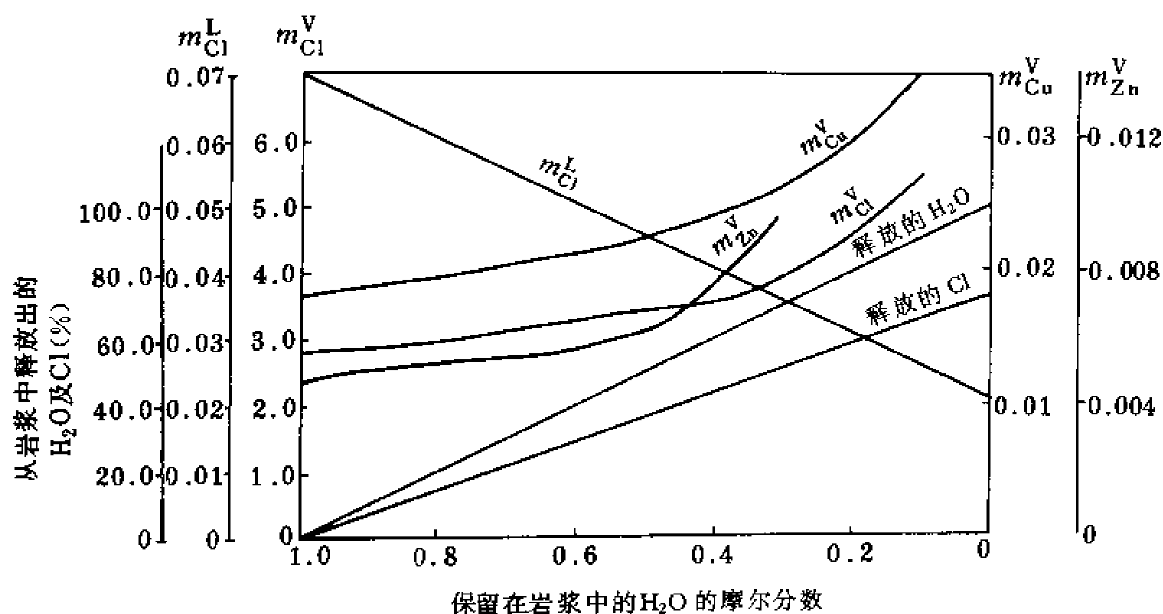


图 16-2　在花岗岩浆结晶以前，流体中 Cu、Zn、Cl 的质量摩尔浓度与保留在岩浆中的水的质量分数的关系

计算条件为：$m^{L'}_{H_2O}=3.0$mol/kg，$m^{L'}_{Zn}=200\times10^{-6}$，其他计算条件与图 16-1 相同

图 16-1 的形态与图 16-2 的形态显著不同。对于岩浆中水浓度为 1.0mol/kg 时，随着保留在岩浆中的水的百分数减小，流体中的 Cl 和 Cu 浓度也减小。但对于岩浆中水浓度为 3.0mol/kg 时，情况正相反。在岩浆最后释放的流体中，Zn、Cu 和 Cl 的浓度都较高。

综合 Goranson（1931）、Tuttle 和 Bowen（1958）、Hamilton（1963）、Kaguk 等（1971）和 Рябчиков（1975）等有关花岗岩熔融实验资料及钠长石-正长石-石英-H_2O 体系实验研究结果，当 $p_{总}=p_{H_2O}$时，在 $p_{总}$ 为 100～200MPa 和温度高于液相线条件下，水在花岗岩岩浆中的浓度为 4%～8%；当 $p_{总}$ 大于p_{H_2O}时，水在花岗岩岩浆中的浓度介于 1%～3%之间。对于产在地壳 3～6km 深处的天然花岗岩，其初始岩浆的水含量可能与后者更接近。在温度低于液相线的条件下，残余岩浆与花岗岩的结晶相处于平衡状态。花岗岩岩浆结晶过程中的残余岩浆成分应与伟晶岩的成分接近。因此，可以利用水在伟晶岩熔体中的溶解度来估计花岗岩岩浆结晶过程中残余岩浆中水的含量。根据 Burnham、Jahns（1958、1962）和 Burnham（1967）的实验资料，哈尔金克伟晶岩熔体中水含量在液相线温度范围（635～675℃）内随压力增大而增大，在 200MPa 时，水含量约为 6.5%，与水在花岗岩熔体中的含量大致相当。

二、水的热分解和水的电离反应

在热液条件下，水的热分解反应（$2H_2O_{(液)}=2H_{2(气)}+O_{2(气)}$）的平衡常数大多小于 10^{-30}，所以热分解反应很难进行。但是水离解反应（$H_2O=H^++OH^-$）发生的可能性较大，其平衡常数多在 10^{-11}左右。水的离解常数（$K_w=a_{H^+}\cdot a_{OH^-}$）是温度和压力的函数。$pH_{(中性点)}$等于$-\frac{1}{2}\lg K_w$，随温度升高由大变小，然后再变大。在恒温下，水中性点的 pH 值随压力升高而降低。温度和压力越高，水中性点 pH 值降低越强烈。在高温高压下，水中性点 pH 值随温度变化的曲线上有一最小值（在临界点温度到 600℃之间）。该最小值随着压力增大而向高温方向移动。显然，对于有温度和压力条件下水的中性点 pH 值不能用常温常压下水中性点 pH 值（等于 7）来表示。

此外，由反应 $H_{2(气)}+2OH^-=2H_2O_{(液)}+2e^-$ 还可得到水溶液的氧化还原电位（E_h）值，借以判断水体系的氧化还原条件。在等温等压下，水的 pH 值越高，E_h 值就越小，反之，pH 值越小，水的 E_h 值就越大。在 pH 值恒定的条件下，随著温度和压力的升高 E_h 值变小。在给定 E_h 值的条件下，随着温度和压力的升高 pH 变小。在 pH 值较小（pH<4）的范围内，E_h 值的变化范围变小。

第三节　氯

氯是以强碱(Na、K、Ca)盐形式或盐酸(HCl)形式参加天然作用的典型阴离子。高浓度氯化物水溶液具有一种与纯水结构不同的结构，而且在热液条件下对许多难溶物质具有较高的溶解能力。特别要强调的是，在高于花岗岩液相线温度和大于 100MPa 条件下，高浓度氯化物流体对许多成矿元素及造岩元素也具有较大的溶解能力。我们的实验结果证明，铜、铅、锌在花岗岩熔体与流体之间的分配系数($D^{V/L}=\frac{某元素在流体中的浓度}{某元素在熔体中的浓度}$）随与岩浆平衡流体中的总氯浓度的升高而增大。例如在 800℃ 和 200MPa 条件下，$D_{Cu}^{V/L}=15.33m_{Cl}^{V}$，$D_{Pb}^{V/L}=$

0.96m_{Cl}^{V}，$D_{Zn}^{V/L}=2.0m_{Cl}^{V}$（式中 m_{Cl}^{V}表示氯在流体相中的质量摩尔浓度 mol/kg）。类似实验结果在国外也有报导，例如 Candela 及 Holland（1984）的实验结果表明，在 750℃ 和 140MPa 条件下，铜在花岗岩熔体与流体之间的分配系数与平衡流体中氯浓度的关系式为 $D_{Cu}^{V/L}=(9.1\pm2.5)\ m_{Cl}^{V}$。Urabe（1985）在 800℃ 和 350MPa 条件下得到了 $D_{Pb}^{V/L}=2.26\ (m_{Cl}^{V})^2$、$D_{Zn}^{V/L}=9.40\ (m_{Cl}^{V})^2$（对于铝质花岗岩熔体）和 $D_{Pb}^{V/L}=0.0474\ (m_{Cl}^{V})^2$、$D_{Zn}^{V/L}=0.0833\ (m_{Cl}^{V})^2$（对于碱性花岗岩熔体）的关系式。根据元素分配系数定义可知，元素的分配系数大意味着该元素在与岩浆呈平衡状态的流体中的浓度高，说明高温高浓度氯化物流体对铜、铅、锌具有较强的溶解能力。我们的实验结果还表明，高温高浓度氯化物流体对一系列造岩元素也具有较强的溶解能力。例如，对于少含 Al（$Al=Or\cdot T$，$T=(Or+Ab+An)/(Or+An)$）的钾长花岗岩与氯化物水溶液在 800℃ 和 200～250MPa 条件下的相互作用实验，我们获得了 $D_{Na}^{V/L}=0.40m_{Cl}^{V}$、$D_{K}^{V/L}=0.32m_{Cl}^{V}$、$D_{Ca}^{V/L}=0.16\ (m_{Cl}^{V}))^{0.64}$、$D_{Mg}^{V/L}=0.084m_{Cl}^{V}$、$D_{Fe}^{V/L}=0.048\ (m_{Cl}^{V})^{1.2}$和 $K_{K/Na}=\dfrac{D_{K}^{V/L}}{D_{Na}^{V/L}}=0.80$、$K_{Ca/Na}=D_{Ca}^{V/L}/D_{Na}^{V/L}=1.0$、$K_{Mg/Na}=D_{Mg}^{V/L}/D_{Na}^{V/L}=0.53$ 及 $K_{Fe/Na}=D_{Fe}^{V/L}/D_{Na}^{V/L}=0.30$ 的结果。在相同的温度和压力条件下，对于富含 Al 的钾长花岗岩与氯化物水溶液互相作用的实验，我们获得了 $D_{Na}^{V/L}=0.43m_{Cl}^{V}$、$D_{K}^{V/L}=0.36m_{Cl}^{V}$、$D_{Ca}^{V/L}=0.056\ (m_{Cl}^{V})^{1.3}$、$D_{Mg}^{V/L}=0.11\ (m_{Cl}^{V})^{1.3}$、$D_{Fe}^{V/L}=0.038\ (m_{Cl}^{V})^{1.4}$和 $K_{K/Na}=0.84$、$K_{Ca/Na}=0.30$、$K_{Mg/Na}=0.59$、$K_{Fe/Na}=0.206$ 的结果。为了更加直观地了解高温高浓度氯化物流体对金属和非金属元素的溶解作用，我们列出一部分实验结果（质量分数）：$69\times10^{-6}\sim1462\times10^{-6}$Cu（在 800℃、200MPa 和实验后流体中氯浓度为 0.6～6.1mol/kg 的条件下），$53\times10^{-6}\sim2900\times10^{-6}$Pb（800℃、200MPa 和氯浓度为 0.5～3.1mol/kg）、$900\times10^{-6}\sim2465\times10^{-6}$Zn（800℃、240MPa 和氯浓度为 0.3～2.0mol/kg）。对于 K、Ca、Mg、Fe，我们列出表 16-1。由表 16-1 可以看出，在高温 NaCl 流体中，K 的浓度一般为 $n\times10^{-3}$，个别高达 1.45%；Ca 的浓度大多为 $n\times10^{-3}$，少数高于 1%，最低浓度也大于 500×10^{-6}；Mg 的浓度一般为 $n\times10^{-5}\sim n\times10^{-4}$；Fe 的浓度在 $n\times10^{-4}$至 3×10^{-3}范围内波动。Рябчиков（1975）的实验资料表明，在与花岗质成分岩石处于平衡状态的氯化物水溶液中，K/Na（原子比）值与温度呈线性关系。在 NaCl 水溶液与花岗闪长岩互相作用的实验中，他认为，钙和铁在氯化物水溶液中主要呈 $CaCl_2$、CaOHCl、$FeCl_2$ 和 FeOHCl 形式存在。

在岩浆期后热液条件下，铜、铅、锌在氯化物水溶液中主要呈氯络合物形式存在和迁移。例如在 500℃ 和 100MPa 条件下，铜在 1～4mol/kg 的 NaCl 水溶液中主要以 $CuCl_2^-$ 形式存在。Crerar 和 Barnes（1976）在研究黄铜矿（$CuFeS_2$）+ 黄铁矿（FeS_2）+ 斑铜矿（Cu_5FeS_2）和 Cu + 辉铜矿（Cu_2S）组合在 200～350℃ 的 NaCl 水溶液中不同组分的溶解度时也确定，铜在溶液中主要以一价铜的氯络合物（CuCl）形式为主。田应球等[1] 的实验结果表明，$CuCl_5^{4-}$ 是铜在 NaCl 水溶液中的优势离子团（在 500℃、100MPa 和 C-CO_2 氧缓冲剂确定的 f_{O_2} 条件下）。在与田应球等有关铜的实验相同的条件下，$PbCl_4^{2-}$ 是铅在 NaCl 水溶液中的主要存在形式（吴厚泽等）[2]。在上述铅的实验条件下，$ZnCl_2$ 是锌在 Na-

[1] 田应球等 1990，黄铜矿的溶解度实验研究（实验总结报告）。

[2] 吴厚泽等 1990，方铅矿的溶解度实验研究（实验总结报告）。

Cl 水溶液中的优势络合物（池上荣等）[1]。

表 16-1　少含 Al 的钾长花岗岩成分与 NaCl 溶液互相作用后流体化学成分特点

实验号	初始物	介质	t (℃)	p (MPa)	实验时间 (h)	实验后流体中元素浓度 (10^{-6})				
						Na_2O	K_2O	Fe	CaO	MgO
2-89-27	少含 Al 的钾长花岗岩（凝胶 XIV）	0.5mol/L NaCl	800	255	72	2240.3	324.6	1095.7	811.6	202.9
2-89-28	同上	1.0mol/L NaCl	800	270	144	8371.6	552.3	235.5	1104.6	218.0
2-89-30	同上	4.0mol/L NaCl	800	230	144	45971.0	1382.4	1520.6	1838.3	235.3
2-89-31	同上	1.0mol/L NaCl	800	230	49	21706.1	4750.0	973.5	1103.0	220.6
2-89-32	同上	1.0mol/L NaCl	800	220	146	20588.4	4470.6	473.5	1103.0	220.6
2-89-33	同上	1.0mol/L NaCl	800	230	24	9206.0	2941.2	847.1	1103.0	176.5
2-89-34	同上	1.0mol/L NaCl	800	205	96	9558.9	2941.2	211.8	1838.3	235.3
2-89-35	同上	1% $ZnCl_2$	800	253	162	6127	2261.8	238.2	9190.5	147.0

分析者：杨启顺

在某些情况下，氯化物水溶液对金的溶解作用也很显著。例如在 200MPa 条件下，自然金在 KCl 水溶液中的溶解度从 300℃ 时的 10×10^{-6} 迅速增加到 500℃ 时的 1000×10^{-6} (Henley, 1973)。Henley 认为，按 $Au + aHCl + bO_2 \leftrightarrows$〔Au 络合物〕$+ cH_2O$ 反应式得到的 $\lg a_{(Au的氯络合物)} = \lg K_{T,p} + a\lg a_{HCl} + b\lg f_{O_2} - c\lg f_{H_2O}$式中，对于 AuCl、$AuCl_3$ 等简单络合物，a 项总是大于 1，b 项小于 1。因此，HCl 项对 Au 的溶解贡献比 f_{O_2}项的大。Zomol 等（1989、1990）用实验证明，在 350～500℃、50～150MPa 和 $\lg f_{O_2} = -26 \sim -35.3$条件下，Au 在 $HCl\text{-}KCl\text{-}H_2O$ 体系中主要以 $AuCl_2^-$ 形式存在。

上面列举的大量实验资料说明了氯化物水溶液或高温流体对一系列金属和非金属元素的巨大溶解能力。下面侧重讨论氯在岩浆侵入作用条件下的主要行为。

一、氯在花岗质熔体和流体之间的分配

火山气体、热水和矿物流体包裹体的化学成分分析都表明，除了 H_2O 和 CO_2 外，它们还含不同量的 K、Na、Ca、Mg 的氯化物盐和 HCl。矿石矿物和脉石英中大量含盐流体

---

[1] 池上荣等，1990，闪锌矿的溶解度实验研究（实验总结报告）。

包裹体的存在证明，氯化物可能是某些含矿热液的重要组成。氯的分配实验结果能够提供这方面的证据，证明氯主要分配在与酸性硅酸盐熔体处于平衡状态的流体相中。实验结果综合在图 16-3 中。

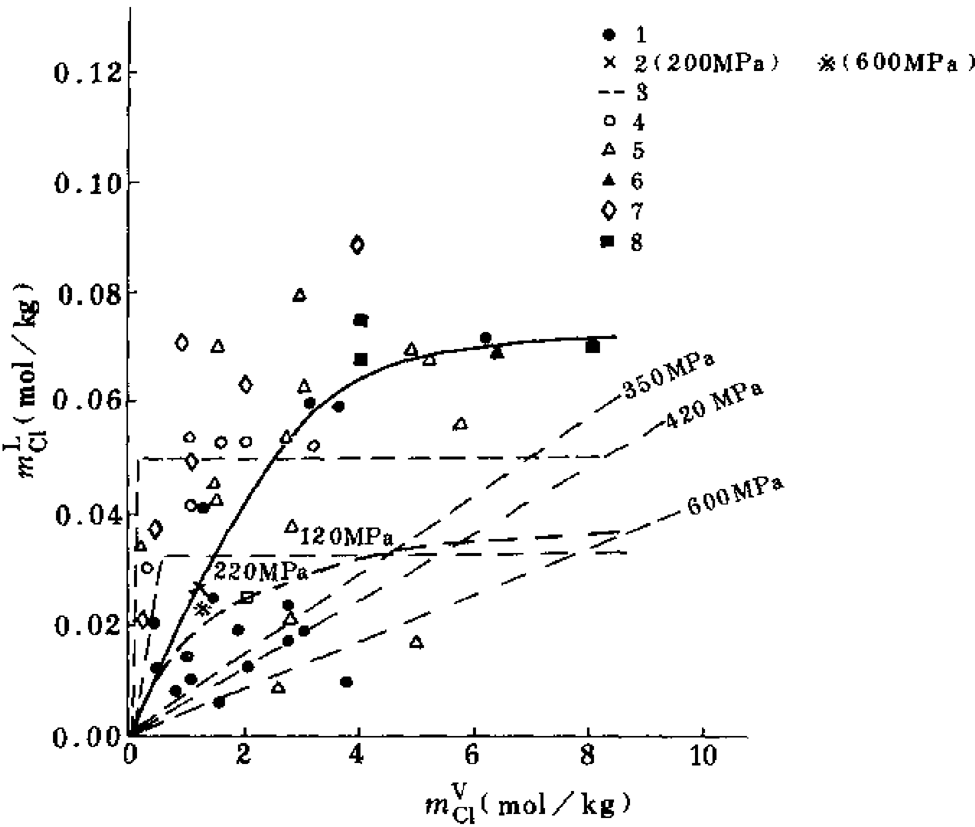


图 16-3　氯在花岗岩浆熔体和流体之间的分配

1—本章作者（800℃，200MPa）；2—Kilinc 等（1972，750℃）；3—Shinohara 等（1989，Ab-Or-Qz-H_2O 体系在 500MPa 时的共结成分，810℃，60MPa、120MPa、220MPa、350MPa、420MPa、600MPa）；4—Хитаров 等（1982，900℃，200MPa）；5—Holland（1972，800℃，200MPa）；6—Webster、Hollaway（1988，流纹岩，800℃，200MPa）；7—Дельбов 等（1986，900℃，300MPa）；8—Рябчиков 等（1974，800℃，200MPa）

从图 16-3 可以看出：在压力小于 200MPa 的条件下，氯主要分配在与花岗质熔体呈平衡状态的流体相中；在压力大于 200MPa 的条件下，氯在熔体中的质量摩尔浓度与它在流体相中的质量摩尔浓度呈直线关系，表明在更高压力下氯具有向硅酸盐熔体转移的趋势。但是，在任何压力条件下，氯在流体相中的质量摩尔浓度比它在熔体中的质量摩尔浓度高得多（高 2 个数量级）。氯的分配系数与压力呈一复杂的曲线关系（图 16-4）：在小于 200MPa 的条件下，氯的分配系数与压力大体上呈线性关系；在压力为 200～600MPa 的条件下，氯的分配系数随压力升高而缓慢增加；在压力大于 600MPa 的条件下，氯的分配系数急剧减小，表明氯在压力相当于地壳 20km 深的条件下具有溶解在酸性硅酸盐熔体中的行为。氯的分配系数与温度的关系比较简单，它随着温度升高有降低趋势（图 16-5）。这也说明，氯在地壳深处高温高压条件下有向酸性硅酸盐熔体转移的倾向（赵斌等，1990）。

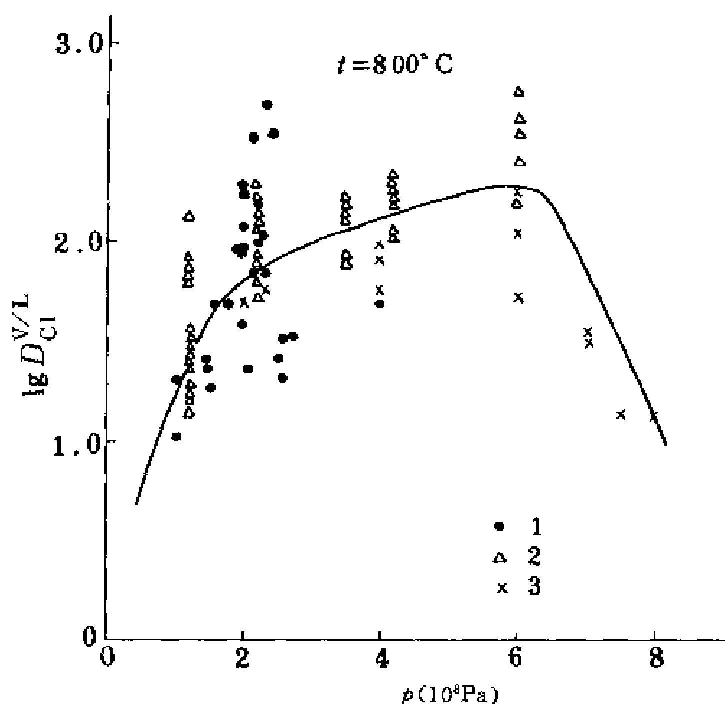


图 16-4　在 100～800MPa 范围内，氯的分配系数与压力的关系

1—赵斌等（1990）；2—Shinohara 等（1989）；3—Kilinc 和 Burnham（1972）

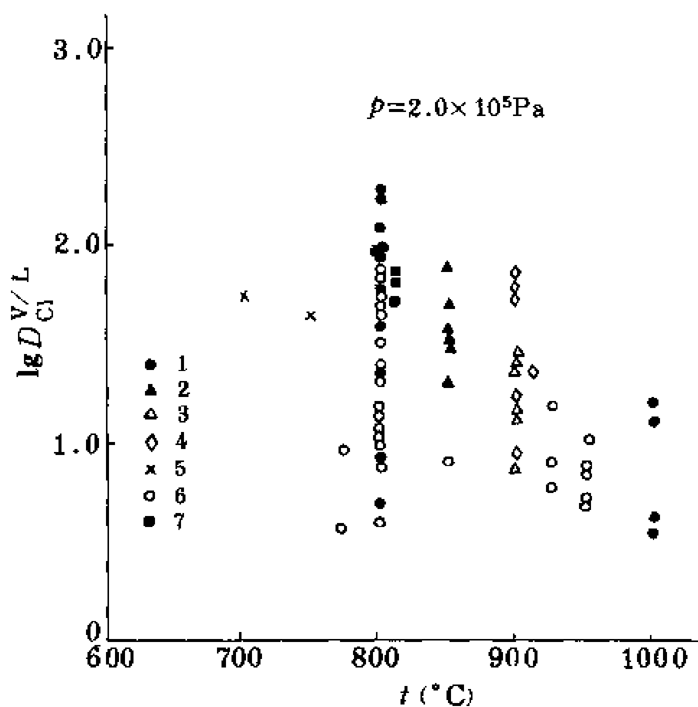


图 16-5　氯在花岗岩浆熔体和流体之间的分配系数与温度的关系

1—赵斌等（1990）；2—Holland（1972）；3—Кравчук 等（1987）；4—Хитаров 等（1982）；5—Kilinc 和 Burnham（1972）；6—Webster 和 Holloway（1988）；7—Рябчиков 等（1974）

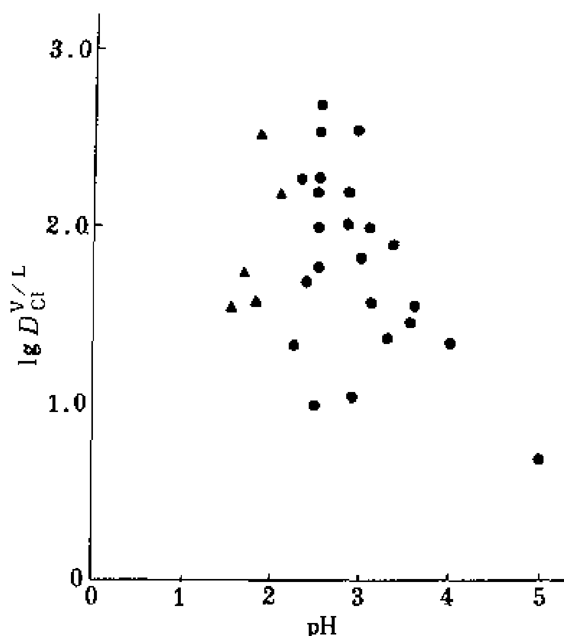


图 16-6 氯的分配系数与淬火溶液 pH 值的关系（赵斌等，1990）

（图中符号意义与图 16-5 的相同）

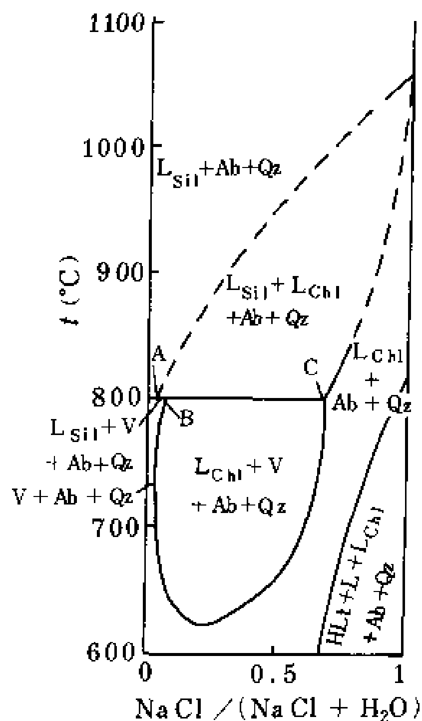


图 16-7 有钠长石和石英参加的相平衡在 NaCl/（NaCl + H_2O）-t 平面上的等压（p = 100MPa）投影（Рябчиков, 1975）

Ab—钠长石；Qz—石英；L_{Sil}—硅酸盐熔体；L_{Chl}—氯化物液体；V—气体；Hlt—石盐；Fl—流体

实验后淬火溶液的 pH 值对氯的分配行为同样具有显著影响。随着淬火溶液酸度的降低，氯的分配系数有变小的趋势（图 16-6）。

此外，氯在硅酸盐熔体和流体之间的分配与熔体成分、流体成分和其浓度密切相关（赵斌等，1990）。

二、钠长石-石英-（Na，K）Cl-H_2O 体系中的相平衡

因为这个体系的相平衡关系与花岗岩-（Na，K）Cl-H_2O 体系的行为相似，所以这个体系中的相平衡实验结果对了解含氯化物和水的花岗岩岩浆冷却时的相关系很重要。例如，对于 NaCl/（NaCl + H_2O）值比点 A 小的熔体，相组合代换顺序是 L_{Sil}→L_{Sil} + Ab + Qz→L_{Sil} + Ab + Qz + V→Ab + Qz + V；在熔体 NaCl/（NaCl + H_2O）值介于点 A 与 B 之间的情况下，相组合互换顺序为 L_{Sil}→L_{Sil} + Ab + Qz→L_{Sil} + Ab + Qz + L_{Chl}→Ab + Qz + V = L_{Sil} + L_{Chl}→Ab + Qz + L_{Sil} + V→Ab + Qz + V；对于 NaCl/（NaCl + H_2O）值介于点 B 和 C 之间的熔体，相组合顺序为：L_{Sil}→L_{Sil} + Ab + Qz→L_{Sil} + Ab + Qz + L_{Chl}→L_{Sil} + L_{Chl} = Ab + Qz + V→Ab + Qz + L_{Chl} + V→Ab + Qz + Fl（图 16-7）。对本文来说，更为重要的是，在酸性岩浆侵入到一定层位定位后，在岩浆结晶过程中产生了两种共存非硅酸盐流体相。从图 16-7 可见，这两种流体相可以在硅酸盐固相线温度、100MPa 和 NaCl/（NaCl + H_2O）值在

0.05±0.03 到 0.75±0.10 范围内共存。随着温度下降，这两种流体互相溶解作用增加，在某一时刻两种流体相全部均一化，变成一种流体相。升高压力也有类似效应。在硅酸盐液相线温度和 100MPa 条件下，硅酸盐熔体也可以与两种液体相共存。在这种条件下，除了有钠长石和石英外，还有硅酸盐熔体和两种不同成分的流体相。其中，硅酸盐熔体约含 5%H_2O、0.1%～0.3%NaCl 和大约 95%硅酸盐，气体相含（3±2）%NaCl 和小于 1%硅酸盐，氯化物水溶液含（70±10）%NaCl 和百分之几的硅酸盐。

上述所有实验资料证明，无论是在岩浆开始结晶以前（岩浆侵入条件），还是在岩浆开始结晶以后（岩浆定位后冷却结晶条件）直至岩浆结晶作用结束，在 100～200MPa 条件下，氯主要分配在与酸性硅酸盐熔体或与晶体＋酸性硅酸盐熔体处于平衡的流体相中，而且氯在流体相中主要以 Na、K、Fe、Ca 的氯化物形式存在。

三、NaCl 和 HCl 的离解特征

前面已经指出，NaCl 在岩浆侵入及结晶过程的热力学条件下主要以分子形式存在于同岩浆或岩浆＋晶体处于平衡状态的高温流体中。在岩浆期后热液条件下，NaCl 在热液中的行为具有另外的特征。此外，无论是在岩浆作用阶段，还是在岩浆期后热液阶段，盐的水解作用是普遍存在的，因此，高温流体和热液中由 NaCl 水解产生的 HCl 含量和其离解作用对控制活化和搬运成矿元素及某些造岩元素的流体或溶液的酸度、促进大量的成矿元素（尤其是亲铜元素和金、银等）从造岩矿物中转入热液具有重大意义。

从图 16-8 可以看出，NaCl 在水蒸气中的离解常数随压力升高而增大，但随温度升高而减小。温度对 NaCl 离解作用的影响比压力更强烈。显然，在岩浆期后热液的温压条件下，NaCl 在热液中主要以离子形式存在。随着温度（由于围岩的散热作用）的继续降低，热液中 Na^+ 和 Cl^- 的浓度越来越大（Eugster，1986）。

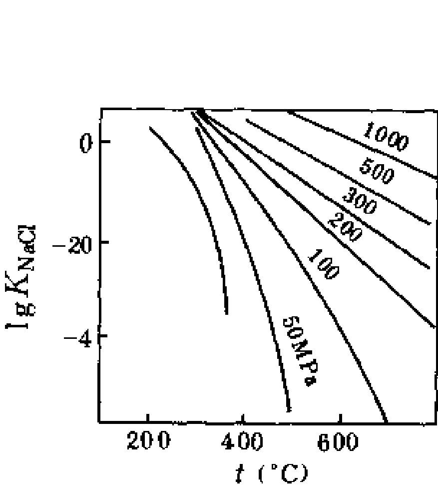


图 16-8 NaCl 在水蒸气中的离解常数与温度和压力的关系

（Eugster，1986）

图中的曲线为等压曲线，数字为压力值（MPa）

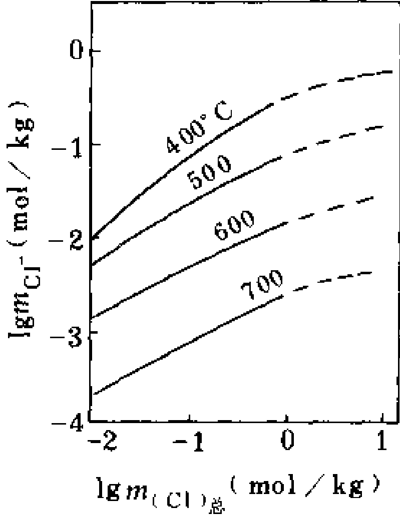


图 16-9 在 p_{H_2O}＝100MPa 的条件下，自由氯离子的质量摩尔浓度与 NaCl-H_2O 溶液中氯的总的质量摩尔浓度的关系

（Eugster，1986）

图中曲线代表等温线，数字表示温度值（℃）

图 16-9 显示，在压力不变的条件下，随着温度的降低，溶液中自由氯离子（Cl^-）的浓度增大；在恒温恒压条件下，热液中自由氯离子浓度将随热液中氯的总浓度的增加而增大。因此，在中、低温热液条件下，溶液中自由氯离子浓度高，有利于与金属及某些非金属离子形成络合物。

HCl 与 NaCl 的行为有些相似，它的离解常数也随压力升高和温度降低而增大（图 16-10，Eugster，1986）。但是，在相同温度和压力条件下，NaCl 比 HCl 的离解常数大两个数量级。

高温高压实验后的水和其他盐、碱、HCl 水溶液的 pH 值显著下降很可能与上述盐的水解、离解，HCl 的离解和强碱在化学反应中的消耗等密切相关。这些实验结果证明，在自然界，无论是在高温还是在较低温条件下，溶液的酸性前锋是存在的。

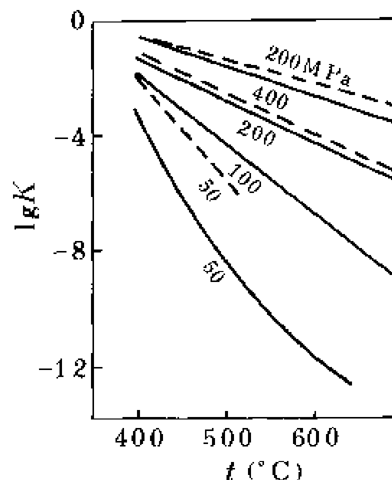


图 16-10 HCl 离解常数与温度和压力的函数关系

（Eugster，1986）

第四节 氟

从地质地球化学研究结果看，氟在某些金属元素的搬运中有着重要作用。在很多铌、钽、钨、锡矿床和某些铅锌矿床中，黄玉、萤石等含氟矿物包裹体中 F^- 浓度较高。因此，不少研究者认为，铌、钽、钨、锡可以呈氟的络合物进行搬运。包裹体溶液中氟浓度高为云英岩化的标志。钨可能呈络合的氟氧钨化合物形式搬运。例如，当 KF-WO_3-H_2O 体系中的 F:W 等于 3:1 或 4:1 时，形成 $K_2[WO_3F_2]$ 和 $K_2[WO_2F_4]$ 型化合物。这些化合物在溶液中分解为 $[WO_3F_2]^{2-}$ 和 $[WO_2F_4]^{2-}$ 离子团。降低溶液中 F^- 浓度或增加溶液碱性就会使氟氧钨酸的络合物分解（Иванова 和 Хобаковский，1968）。对于锡，Барсуков 等（1966）用实验证明，在 300～400℃ 条件下，锡在含氟溶液中主要以 $[SnF_x(OH)_{6-x}]^{2-}$ 形式存在。实验表明，在酸性氟化物溶液中，在 25℃ 和 50℃ 时，锡主要以 $Sn(OH)_3F^0$ 络合物形式存在，在 200℃ 时主要为 $Sn(OH)_2F_2^0$；在碱性氟化物溶液中，在 25℃ 和 50℃ 时以 $Sn(OH)_4F^-$ 为主，在 200℃ 时以 $Sn(OH)_4F_2^{2-}$ 为主（Клинчова 等，1975）。Коваленко 等（1991）通过锡石在 HF-H_2O 和 HF-NaF-H_2O 体系中的溶解度实验确定，锡在含氟热液中主要以 SnF_2^0、$SnF_2(OH)^-$ 和 SnF_3^- 等形式存在。对于铅，吴厚泽等❶ 关于 PbS 在 NaF-H_2O 体系中的溶解度实验表明，在 100MPa 条件下，溶液中的铅浓度与温度呈指数抛物线型增长；在 500℃ 和 100MPa 条件下，在以 C-CO_2 为氧缓冲剂的 PbS-NaF-H_2O 体系中，铅的浓度可以高达 324×10^{-6}。这组实验说明，F^- 能够大量溶解和搬运铅。因此，了解 F 在不同温度和压力条件下的行为十分必要。

一、氟在花岗质熔体和流体之间的分配

❶ 吴厚泽等，1990，方铅矿的溶解度实验研究（实验总结报告）。

从图 16-11 可以看出，与氯的行为不同，氟主要分配在酸性硅酸盐熔体中。氟在花岗质熔体中的含量与花岗岩的成分、氟化物的成分及其在溶液中的浓度和压力等因素有关，为0.2%～9.44%。而氟在高温流体中的含量一般为 $150\times10^{-6}\sim2800\times10^{-6}$，最高达2.5%。氟在花岗质熔体与流体之间的分配系数多为 0.0*n*～0.*n*。

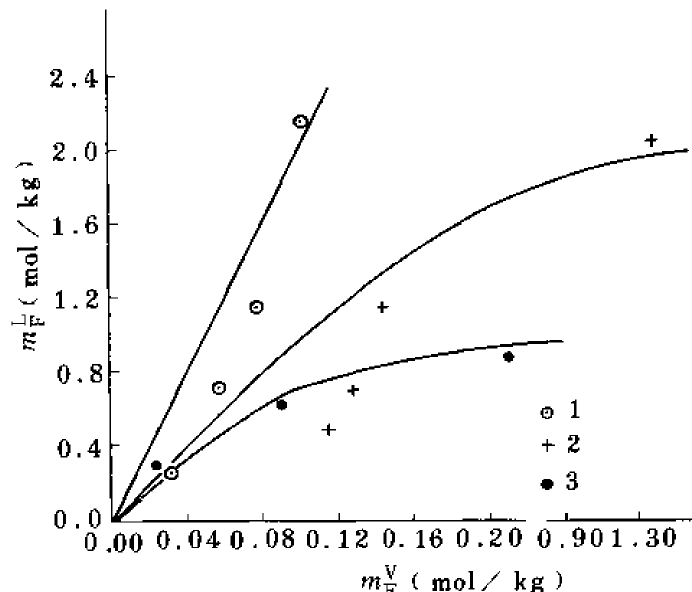


图 16-11　氟的分配与熔体和流体成分之间的关系

1—锂云母钠长花岗岩-NaF-H_2O 体系（800℃，平均压力 190MPa）；2—锂云母钠长花岗岩-KF-H_2O 体系（800℃，平均压力 210MPa）；3—钾长花岗岩-NaF-H_2O 体系（800℃，平均压力 190MPa）

二、花岗岩-氟化物（NaF、KF、HF、LiF）-H_2O 体系中的相关系

综合花岗岩-NaF-H_2O（Анфилогов 等，1973）、花岗岩-KF-H_2O、花岗岩-HF-H_2O（Глюк 和 Анфилогов，1973）、花岗岩-LiF-H_2O（Глюк 等，1980）及花岗岩-LiF-NaF-H_2O❶ 等体系的实验研究资料得出：①氟的加入导致花岗岩的熔化温度显著降低；②在每个含氟体系中都存在两种不混溶的硅酸盐熔体及氟化物熔体，体系中 F 含量大于 3%时便出现两种成分的不混溶熔体，液体不混溶性始于液相线温度而止于岩浆全部结晶以前；③比较有意义的是 KF 在超临界条件下易溶于水，形成含 F 的浓溶液。在试样中含 15%KF 时，将产生活泼的氟化物水溶液，在大于 600℃ 的条件下，1g 这样的流体能溶解 200mg 硅酸盐组分；④最有地质意义的是，在花岗岩-HF-H_2O 体系相关系图解中出现了钠长石＋石英＋黄玉＋超临界水溶液组合区，在花岗岩-LiF-H_2O 体系相关系图解中出现了钠长石＋石英＋锂云母组合区，此外，在这两个体系中还出现了钾长石＋钠长石＋石英＋黑云母＋超临界水溶液组合区。

三、氟对含过量水的 Qz-Ab-Or 体系液相线温度下的相关系的影响

Manning（1981）的实验资料清楚地表明，随着体系中氟含量的增加，石英区扩大，碱性长石稳定区缩小。体系最低熔化成分点的位置也逐渐向钠长石一端移动。随着体系中

❶ 饶冰，1991，花岗岩-LiF-NaF-H_2O 体系中液体不混溶性实验研究（博士论文）。

氟含量增加，最低熔化温度大大降低（630℃）（图 16-12、16-13、16-14）。这些实验结果说明，在 100MPa 条件下，随着体系中氟含量增加，形成花岗质岩浆的最低温熔化成分（全部熔化）富含钠长石。

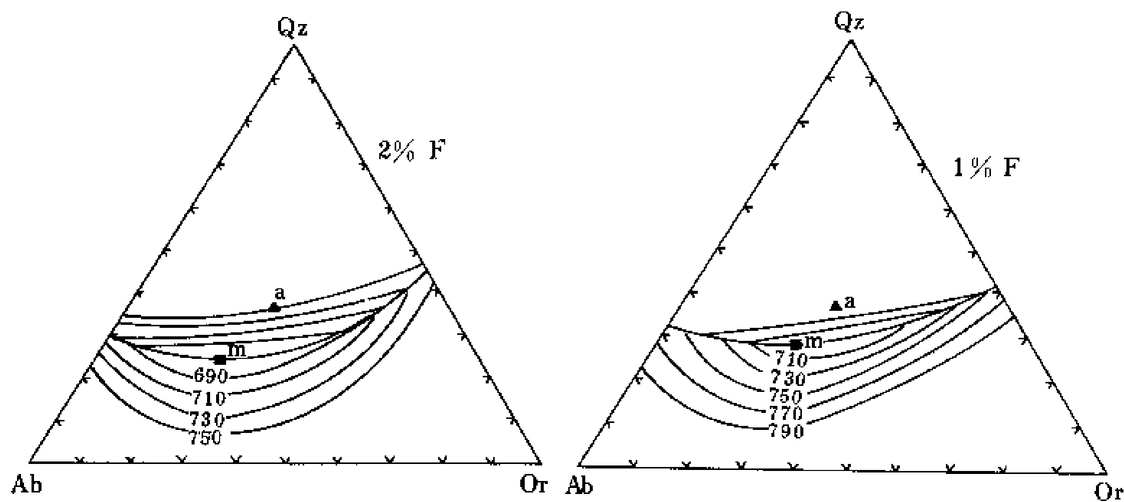


图 16-12　在 100MPa 压力条件下，含过量水和 1％F 的石英(Qz)-钠长石(Ab)-正长石(Or)体系在液相线上的相关系
（Manning, 1981）

图 16-13　在 100MPa 压力条件下，含过量水和 2％F 的 Qz-Ab-Or 体系在液相线上的相关系
（Manning, 1981）

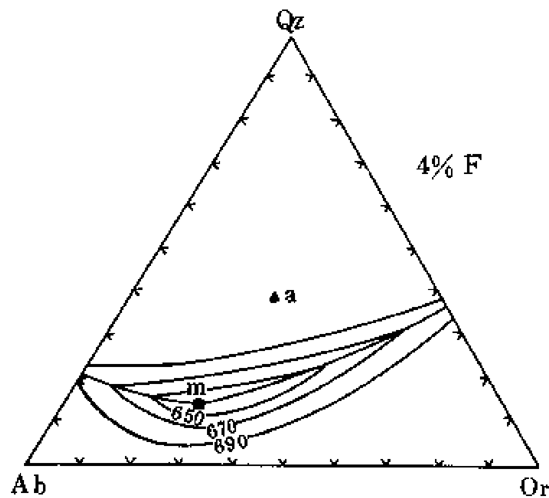


图 16-14　在 100MPa 压力条件下，含过量水和 4％F 的 Qz-Ab-Or 体系在液相线上的相关系
（Manning, 1981）

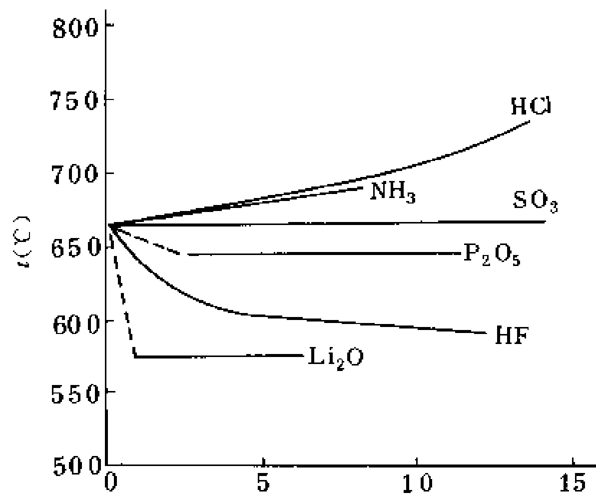


图 16-15　在 275MPa 条件下，各种挥发分对花岗岩-H_2O 体系固相线温度体系的影响
（Wyllie 和 Tuttle, 1964）

四、氟对花岗岩熔化温度、硅酸盐熔体结构及粘度的影响

从图 16-15 可以看出，与 H_2O、SO_3、P_2O_5 等挥发分相比，HF 和 Li_2O 对降低花岗岩初熔温度最显著。例如，在 275MPa 条件下，在体系含 12％HF 时，花岗岩初熔温度从有水时的 655℃ 下降到 595℃。与水相比，HF 在降低花岗岩初熔温度方面要低 60℃。HCl、

NH_3（可能还有 CO_2）的存在会使花岗岩-H_2O 体系的初熔温度升高（Wyllie 和 Tuttle, 1964）。

根据 Dingwell 等（1985）、Dejong 等（1980）和 Mysen 等（1985）的资料，F 在硅酸盐熔体中的结构作用与水相似，起打断 Si-O 键及破坏 Si-O 四面体、增加熔体的非桥氧数（*NBO*）和降低熔体的粘度等作用。*NBO*/*T*（即四面体中的非桥氧数）值越大，熔体聚合程度越低，粘度越小。对于钠长石，$NBO/T = 0.13 - 1.18\,[F/(F+O)] + 10.1\,[F/(F+O)]^2$。显然，F 的加入有利于熔体粘度降低。

第五节 硫

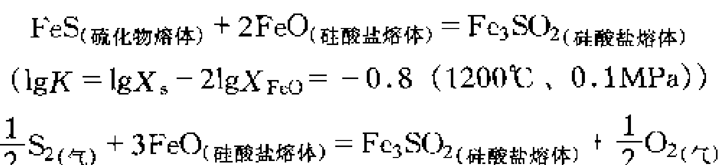
硫与许多成矿金属元素（如 Cu、Pb、Zn、Mo、Fe、Ni、Sn、Sb、Bi、As、Hg 等）结合形成难溶的矿物或化合物，是很多成矿元素的良好沉淀元素。同时，硫也是 Au 的低温搬运的最好挥发组分之一。

一、硫在硅酸盐熔体中的行为

Poulson 等（1990）根据现有实验资料，对硫在硅酸盐熔体中的溶解度进行了估价。大多数实验是在 0.1MPa 和大于 1100℃ 的条件下完成的，少数实验是在 100～3000MPa 和 800～1650℃ 条件下完成的。实验熔体成分包括很多无 Fe 和含 Fe 的体系、合成的钠长石熔体、合成的拉斑玄武岩熔体、天然英安岩熔体、粗面安山岩熔体、安山岩熔体、玄武岩熔体、天然拉斑玄武岩熔体、流纹英安岩熔体和夏威夷岩熔体等。

Poulson 和 Ohmoto（1990）得出以下几点结论。

1）硫在富 FeO（FeO＞10%）的硅酸盐熔体中以 Fe_3SO_2 形式存在。硫的主要溶解反应为：



$$FeS_{(\text{硫化物熔体})} + 2FeO_{(\text{硅酸盐熔体})} = Fe_3SO_{2(\text{硅酸盐熔体})}$$

$$(\lg K = \lg X_s - 2\lg X_{FeO} = -0.8\ (1200℃、0.1MPa))$$

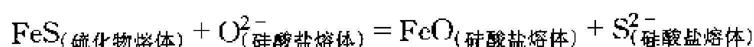
$$\frac{1}{2}S_{2(\text{气})} + 3FeO_{(\text{硅酸盐熔体})} = Fe_3SO_{2(\text{硅酸盐熔体})} + \frac{1}{2}O_{2(\text{气})}$$

$$(\lg K = \lg X_s + \frac{1}{2}\lg\ (f_{O_2}/p^{\ominus})\ - 3\lg X_{FeO} - \frac{1}{2}\lg\ (f_{S_2}/p^{\ominus})\ = -4.1\ (1200℃、0.1MPa))$$

$\lg K$ 与压力呈正相关关系。所以，在硫化物熔体存在时（即当熔体中硫浓度能使磁黄铁矿（FeS）达到饱和时），硫在硅酸盐熔体中的溶解度与 $(X_{FeO})^2$ 呈比例关系；在硫化物熔体缺失情况下（即硫在硅酸盐熔体中的浓度不能高到使 FeS 达到饱和时），硫在硅酸盐熔体中的溶解度与 $(X_{FeO})^3\ (f_{O_2})^{-\frac{1}{2}}\ (f_{S_2})^{\frac{1}{2}}$ 呈比例关系。硫的溶解度与温度呈正的依赖关系，但与压力的关系模糊。

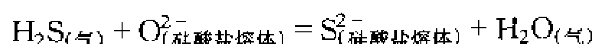
2）硫在中等 FeO 含量（1%～10%）的硅酸盐熔体中以 FeS 形式存在：$FeS_{(\text{硫化物熔体})} = FeS_{(\text{硅酸盐熔体})}$，$\lg K = \lg X_S = -1.05 - 3000/T$（$T$ 为绝对温度，在 850～1200℃ 和 0.1～220MPa 条件下）。在硫化物熔体存在的情况下，硫在硅酸盐熔体中的溶解度与 X_{FeO} 无依赖关系，但与温度有正的依赖关系。在硫化物熔体缺失情况下，硫的溶解度可能与 $(X_{FeO})(f_{O_2})^{-\frac{1}{2}}(f_{S_2})^{\frac{1}{2}}$ 呈比例关系。

3）硫在 FeO 含量低（FeO<1%）的硅酸盐熔体中以 S^{2-}、HS^- 或 H_2S 形式存在。这些硅酸盐熔体中 H_2O 和 FeS 是饱和的。硫在硅酸盐熔体中的溶解反应为：

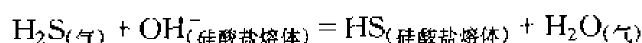


$$FeS_{(硫化物熔体)} + O^{2-}_{(硅酸盐熔体)} = FeO_{(硅酸盐熔体)} + S^{2-}_{(硅酸盐熔体)}$$

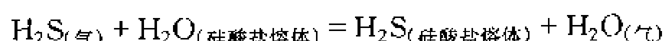
对上式有 $\lg K = \lg X_S + \lg X_{FeO} = -5.8$（在 900～1000℃ 和 100～600MPa 时）。在有硫化物熔体存在的情况下和在水饱和条件下，硫在硅酸盐熔体中的溶解度与 $(X_{FeO})^{-\frac{1}{2}}$ $(f_{S_2})^{\frac{1}{2}}$ 呈比例关系。此外，下列反应还可以使熔体中有 S^{2-}、HS^- 和 H_2S 存在：



$$H_2S_{(气)} + O^{2-}_{(硅酸盐熔体)} = S^{2-}_{(硅酸盐熔体)} + H_2O_{(气)}$$



$$H_2S_{(气)} + OH^-_{(硅酸盐熔体)} = HS_{(硅酸盐熔体)} + H_2O_{(气)}$$



$$H_2S_{(气)} + H_2O_{(硅酸盐熔体)} = H_2S_{(硅酸盐熔体)} + H_2O_{(气)}$$

4）对于大多数天然硅酸盐熔体成分，上述的硫在硅酸盐熔体中的溶解度关系都存在。实验结果与从饱和硫化物的天然玻璃中得到的资料符合较好。这些资料对更好地了解硫在岩浆演化过程中的行为，尤其是硫在硅酸盐熔体中的溶解度与熔体中 FeO 含量的关系是很有裨益的。

二、硫在岩浆期后热液中的行为

在天然体系中，有铁硫化物和铁氧化物参加的平衡相组合分布比较广泛，因此，用实验研究硫在与黄铁矿(Py)-磁铁矿(Mt)-赤铁矿(Hem)和黄铁矿-磁铁矿-磁黄铁矿（Po）组合呈平衡状态的溶液中的浓度是很有意义的。此外，硫在热液中的主要存在形式以及 H_2S 的逸度系数和活度系数的获得也是很重要的。

1．硫在 Fe-S-O-H 热液体系中的浓度测定及硫在热液中的存在形式的估价

Плясунова 和 Иванов（1991）测定了硫在 350～500℃ 和 100MPa 条件下在与 Py-Mt-Hem 及 Py-Mt-Po 组合呈平衡状态的溶液中的浓度和存在形式。初始溶液为 0.01mol/kg H_2SO_4 溶液时，在 Py-Mt-Hem 组合共生的无变度点，溶液中 SO_4^{2-} 浓度分别为 3.0×10^{-3} mol/kg 至 3.7×10^{-3}mol/kg（350℃）、6.4×10^{-3}mol/kg 至 8.07×10^{-3}mol/kg（400℃）、2.86×10^{-2}mol/kg 至 3.25×10^{-2}mol/kg（500℃）。在 Py-Mt-Po 组合无变度点处，溶液中 SO_4^{2-} 浓度（mol/kg）分别为 4.18×10^{-2}（500℃）、2.87×10^{-2}（450℃）、1002×10^{-2}（350℃）和 1.39×10^{-2}（400℃）。显然，在压力为 100MPa 的条件下，随着温度升高，在与 Py-Mt-Hem 和 Py-Mt-Po 平衡共存流体中的硫（以 SO_4^{2-} 形式存在）浓度增大。他们根据实验结果得到的 Py-Mt 平衡线斜率与溶液中硫以 H_2S^0 形式存在时以 H_S^0 为纵坐标作出的相图中的相应单变平衡线的相近，因而判断，硫在热液中的主要存在形式为 H_2S。

2．H_2 和 H_2S 在 300～500℃ 和小于 100MPa 条件下在 Py-Po-Mt-H_2O 体系中的平衡浓度

根据 Kishima（1989）的实验资料，H_2 和 H_2S 的摩尔浓度与温度和压力关系的变化曲线形态十分相似，即随着压力升高（当温度恒定时），它们在 Py-Po-Mt-H_2O 体系中的浓度均降低，但随温度升高而增大。在小于 40MPa 和高于 370℃ 条件下，等温浓度线趋于收缩，表明 H_2 和 H_2S 在与 Py-Po-Mt 平衡共存流体中的溶解度与温度无依赖关系。在相同温度和压力下，H_2 比 H_2S 的溶解度小 1～2 个数量级（图 16-16），H_2S 的浓度可达

$3\times10^{-3}\sim2\times10^{-1}$mol/L。

根据道尔顿分压定律，气体在溶液中的质量摩尔浓度与它在恒温下的分压力呈比例。因此，必须知道 H_2S 在某一温度和总压力下的逸度（f_{H_2S}）后才能正确估价被溶解在水溶液中的 H_2S 浓度。f_{H_2S}可以通过气体反应 $H_2+\frac{1}{2}S_2=H_2S$ 进行计算。平衡常数 $K_{H_2S}=\frac{f_{H_2S}}{f_{H_2}\cdot f_{S_2}^{\frac{1}{2}}}$，所以，$f_{H_2S}=K_{H_2S}\cdot f_{H_2}\cdot f_{S_2}^{\frac{1}{2}}$。因 $Y_{H_2}=f_{H_2}/m_{H_2}$，故$f_{H_2S}=K_{H_2S}\cdot Y_{H_2}\cdot m_{H_2}\cdot f_{S_2}^{\frac{1}{2}}$。同理，$Y_{H_2S}=f_{H_2S}/m_{H_2S}$。在文献中，经常用符号 Y_{H_2S}来表示 H_2S 在水或水溶液中的溶解度。显然，在不同温度和压力下 Y_{H_2S}值越小，溶液中 H_2S 的浓度（m_{H_2S}）越大，即 H_2S 在水溶液中的溶解度较大。

在临界温度以下，$\lg Y_{H_2S}$与温度的关系为一向上凸的抛物线，大致在 200℃ 时，$\lg Y_{H_2S}$值最大。这表明，在 200℃ 以下，随着温度升高，H_2S 在水中的溶解度逐渐降低，但在大于 200℃ 的条件下，H_2S 在水中的溶解度又递次上升（图 16-17）。温度固定时，升高压力将导致 Y_{H_2S}值增大；在压力固定情况下，升高温度将使 Y_{H_2S}值变小；同时升高温度和压力，Y_{H_2S}值趋于减小（图 16-18）。

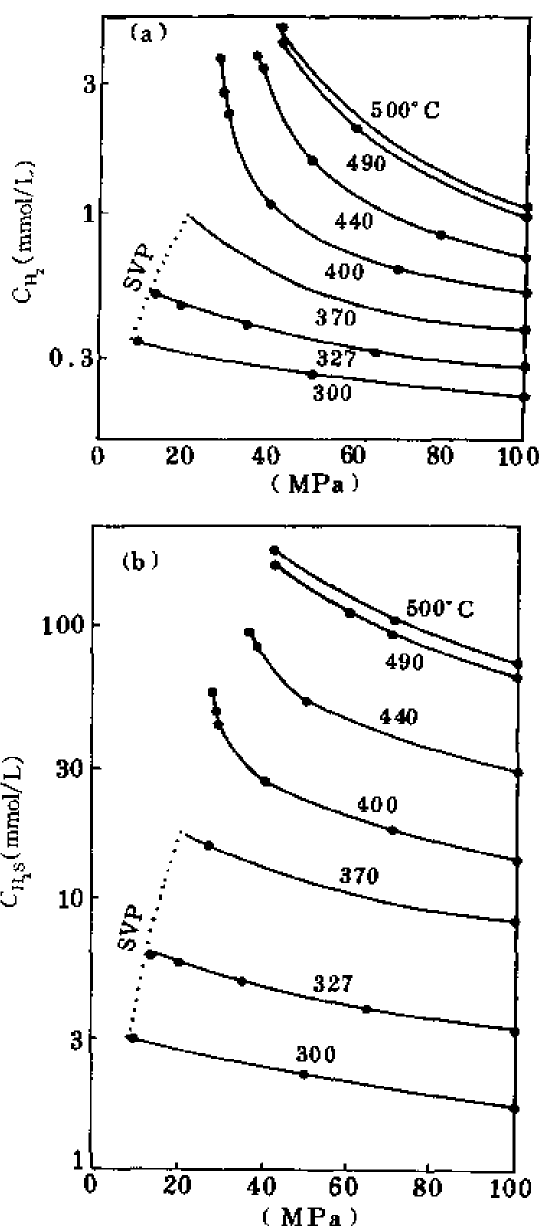


图 16-16 在 Py-Po-Mt-H_2O 体系中的 H_2（a）和 H_2S（b）的平衡浓度与温度及压力的函数关系（Kishima，1989）

实心圆表示实验点（它们的直径大小显示其误差范围）；SVP 表示饱和蒸气压力

此外，有些研究者用亨利常数 $k_H=f_{H_2S}/m_{H_2S}$表示 H_2S 在水中的溶解度。$H_2S_{(气)}=H_2S_{(溶液)}$ 反应的平衡常数 $\lg K=\lg k_H=\frac{-\Delta G_{f,H_2S(溶液)}-\Delta G_{f,H_2S(气)}}{2.303RT}$。升高压力导致 H_2S 的 k_H 值变小，不利于 H_2S 在水中的溶解。图 16-19 表明，在 100MPa 和任何温度条件下（0～700℃），H_2 的亨利常数总是比 H_2S 的亨利常数小，但在高温条件下，它们之间的差别逐渐缩小。总体看，随着温度升高，H_2 和 H_2S 的亨利常数都增大。这表明，温度的升高有利于增加 H_2S 在水中的溶解度。但在小于 200℃ 的条件下，情况正相反。

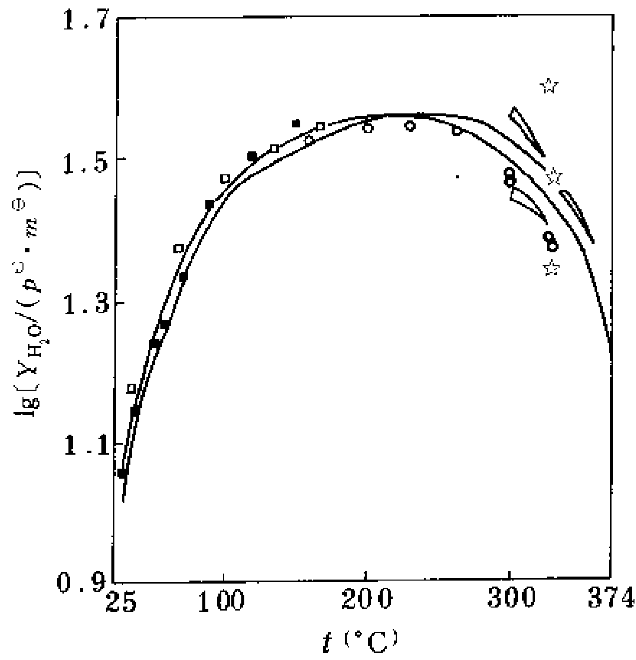


图 16-17　用 Y_{H_2S}表示的 H_2S 在水中的溶解度

（Kishima，1989）

（图中不同的符号表示不同研究者的实验结果）

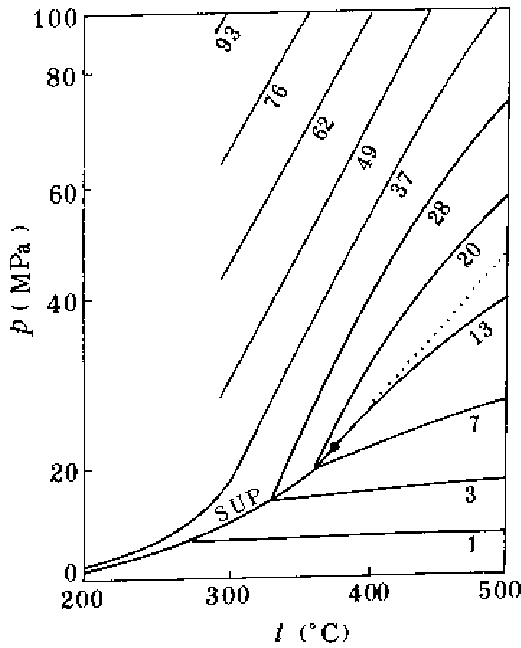


图 16-18　p-t-Y_{H_2S}图解

（Kishima，1989）

（Y_{H_2S}为等值线（以数字表示）；实心圆为水的临界点；点线为水的临界等容线）

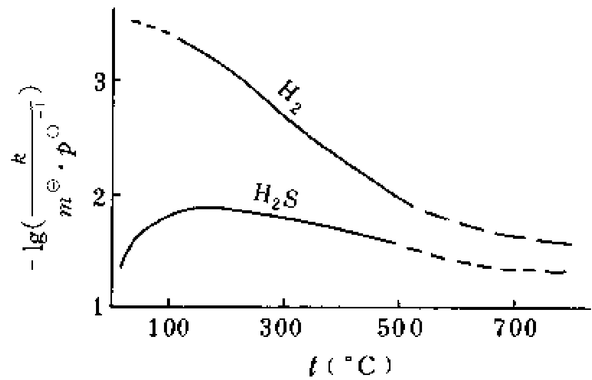


图 16-19　在 100MPa 压力条件下，H_2S 和 H_2 的亨利常数与温度的依赖关系

（Плясунова 和 Иванов，1991）

（虚线表示外推的）

在小于 250℃ 条件下，随着温度升高，$H_2S_{(气)}\rightleftharpoons H_2S_{(溶液)}$ 和 $HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$ 反应的平衡常数不同程度地减小，而 $H_2S_{(溶液)}\rightleftharpoons HS^- + H^+$ 反应的平衡常数却显著增大。比较而言，第一个反应的平衡常数大于第二个的，第二个的大于第三个的。在高温（>150℃）时，后两个反应的平衡常数接近。这同样表明，在热水溶液中，随着温度升高，硫主要以 $H_2S_{(气)}$、HS 和 HSO_4^- 形式存在（图 16-20）。

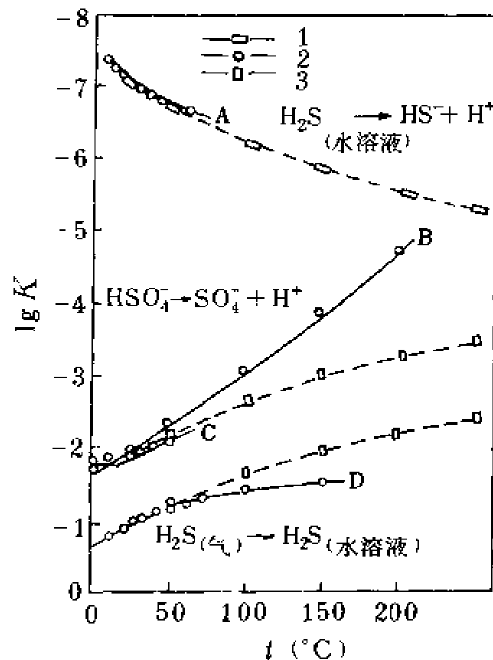


图 16-20 三个反应平衡常数的比较

（Barnes 和 Kullerud，1961）

上述硫在中低温热液中的存在形式还与体系的 f_{O_2} 及 pH 值有密切关系。总体看，H_2S、HS^- 和 S^{2-} 在 f_{O_2} 值较低条件下稳定，H_2S 在酸性至中性介质中稳定。随着介质 pH 值增大，依次出现 HS^- 和 S^{2} 的稳定区。在高 f_{O_2} 条件下，$S_{(固体或熔体)}$ 和 HSO_4^- 只能在酸性介质中稳定，而 SO_4^{2-} 在 pH 大于 2 的介质中都稳定。当温度从25℃上升到250℃时，H_2S和

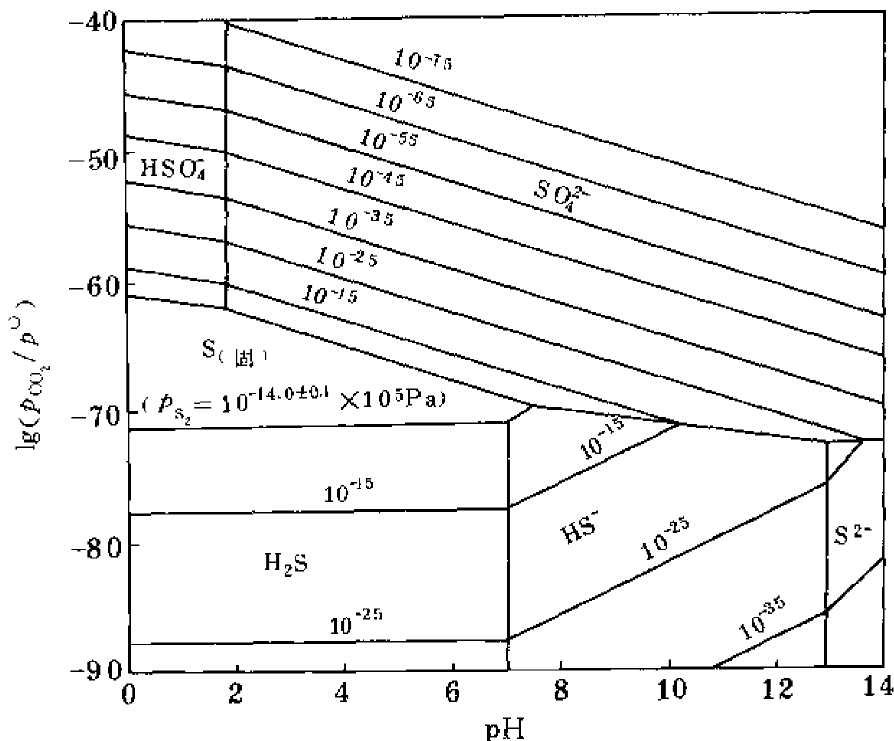


图 16-21 在 ΣS=0.1mol/kg 和 25℃ 时，硫的主要存在形式与 f_{O_2}、pH 和 p_{S_2} 值的关系

（Barnes 和 Kullerud，1961）

（p_{S_2} 等值线上的数字以 Pa 表示压力单位）

HS^-稳定区界线向pH值降低的方向移动，与此同时，HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 的稳定区界线则往pH值升高方向移动（图16-21、16-22、16-23）。

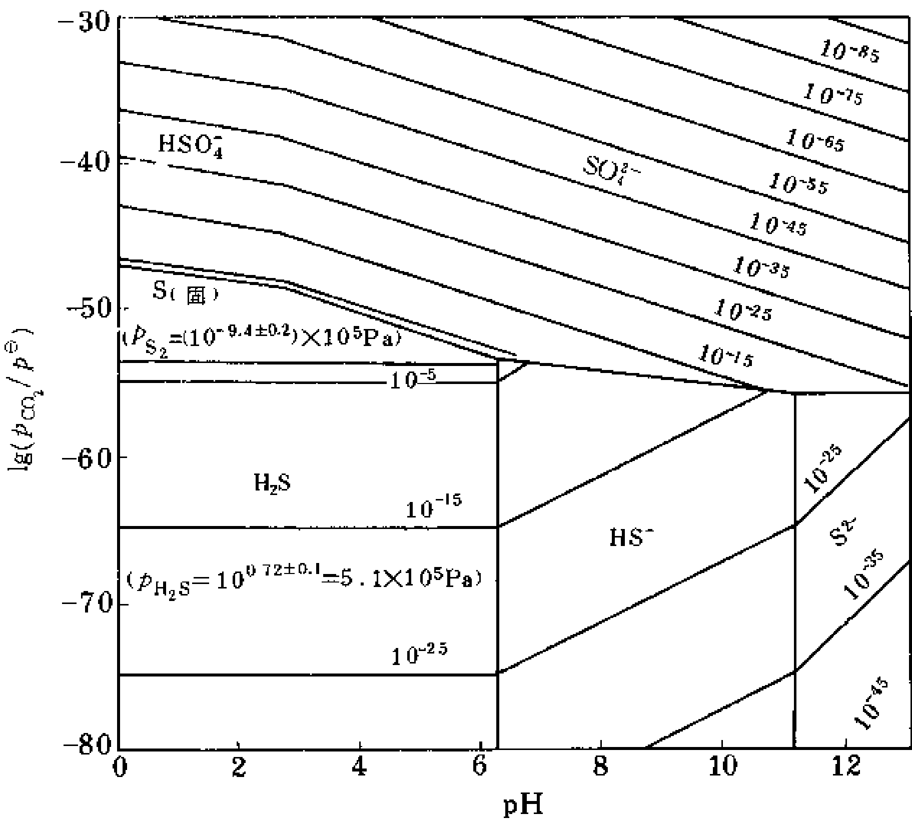


图16-22 在$\Sigma S=0.1mol/kg$和100℃时，硫在溶液中的主要存在形式与f_{O_2}、f_{O_2}和pH值的关系

（Barnes和Kullerud，1961）

综上所述，我们可以得出下列认识。①升高温度有利于硫在岩浆中溶解，其溶解度与岩浆中铁含量有密切关系，硫在岩浆中的存在形式也与岩浆中铁含量有关。对于中酸性岩浆，FeO含量为1.8%～4.5%，硫在这种岩浆中主要以FeS形式存在。对于碱长花岗岩，FeO含量小于1%，硫在这种岩浆中主要以S^{2-}、HS^-和H_2S形式存在。②在大于350℃和小于500℃的条件下，溶液和流体中的H_2S是硫的主要存在形式。H_2S在流体中的溶解度随温度升高而增大，与硫在岩浆中的行为相似；但是，随着压力增加，H_2S在流体中溶解度降低。同时降低温度和压力则有利于溶液中H_2S浓度的提高。③在小于250℃条件下，$H_2S_{(气)} \rightleftharpoons H_2S_{(液)}$、$H_2SO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-}+H^+$和$H_2S_{(液)} \rightleftharpoons HS^-+H^+$的平衡常数依次减少，说明在低温下，硫在溶液中主要以$H_2S_{(液)}$、SO_4^{2-}和HS^-形式存在。在150～250℃范围内，硫在溶液中可能以$H_2S_{(液)}$为主。④$H_2S_{(液)}$、HS^-和S^{2-}在f_{O_2}值较低的条件下稳定。此外，$H_2S_{(液)}$在酸性至中性介质中稳定，随着pH值增大，硫在溶液中依次以HS^-和S^{2-}为的主要存在形式。

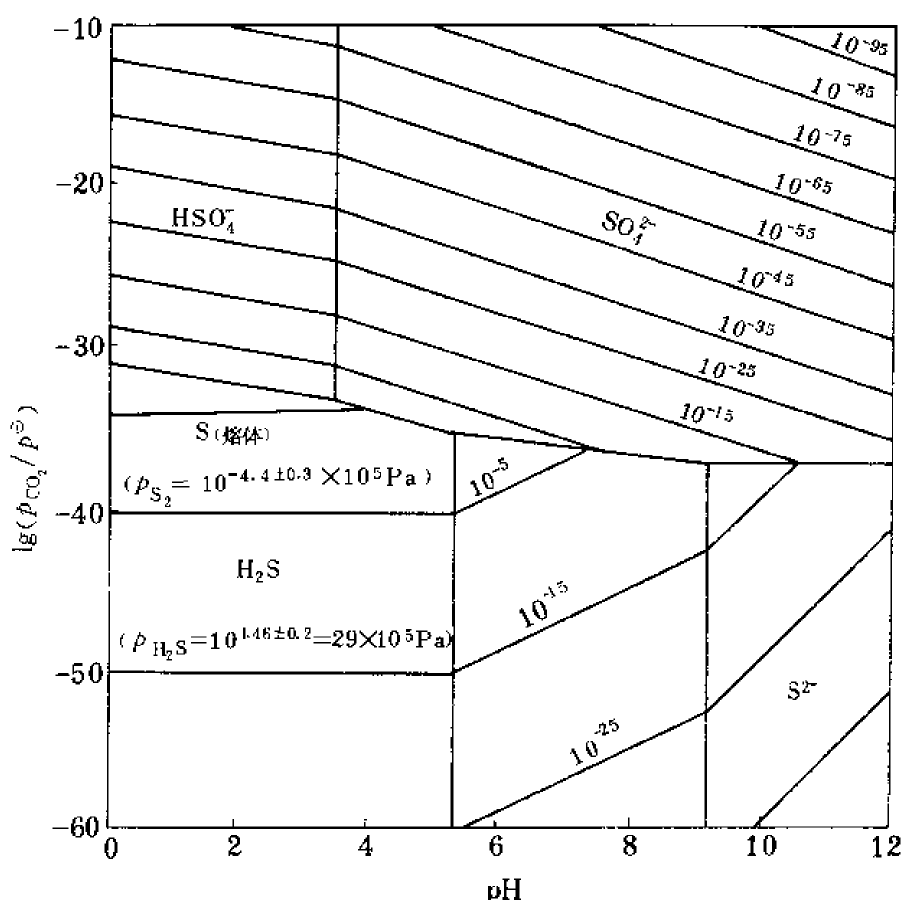


图 16-23 在$\Sigma S = 0.1$mol/kg 和 250℃时，硫在水溶液中的存在形式与f_{O_2}、f_{S_2}和 pH 值的关系

(Barnes 和 Kullerud, 1961)

第六节 实验结果应用

一、对氯和氟在岩浆演化过程中的活化、搬运金属元素的估价

与氟相比，氯更倾向于分配在流体中。氯化物流体与硅酸盐熔体的互相作用以阳离子交换反应为主。例如在 NaCl 溶液与中酸性硅酸盐熔体互相作用的实验中，Na^+进入了熔体，熔体中的K^+、Ca^{2+}、Fe^{2+}、Mg^{2+}等转入了流体。在氟化物(NaF 或 KF)水溶液与中酸性硅酸盐熔体互相作用过程中，NaF 或 KF 进入熔体，以分子溶解反应为主。阳离子交换反应导致了酸碱分离，形成了不同成分的熔体和流体。富含氯的高温流体可以从岩浆中活化和搬运 Cu、Pb、Zn 等成矿元素。从岩浆上升直至岩浆定位和结晶结束，氯都具有从岩浆、晶体中萃取 Cu、Pb、Zn 的能力。地壳中的断裂作用容易引起富含金属元素的氯化物高温流体从岩浆或岩体中分离出来，沿断裂带运移并与那里的岩石互相作用。温度、压力的降低和 pH 值的升高促使 Cu、Pb、Zn 的氯络合物分解，引起金属元素沉淀、富集和成矿。

此外，在地壳 3～4km 深处的花岗岩岩浆结晶过程中，两种非硅酸盐流体(氯化物流体)相产生不混溶。在 $NaCl/(NaCl + H_2O) = 0.05$ 和大于 0.05 的情况下，在花岗岩岩浆结晶过程中，一定量的氯化物(其中 NaCl 含量不小于 70%)液体应当分离出来。当花岗岩岩浆进

一步凝固(低于硅酸盐固相线温度)时,氯化物水溶液与气体成分上的差别将缩小,在某一时刻它们将完全均匀化。由于气体和氯化物水溶液的比重和粘度不同,所产生的机械分离将导致岩体凝固以后的不同溶液具有不同的盐组分浓度。其中,那些氯化物浓度高的溶液可以从与它们共存的矿物中萃取相当量的成矿元素。在岩体进一步冷却时,那些含氯化物高和含大量成矿元素的溶液可以起成矿溶液的作用。正如许多高温高压实验资料所显示的那样,这种高温氯化物流体往往是酸性的,可以形成酸性前锋,在岩体或岩体上覆的碎屑沉积岩中形成云英岩化。由此可见,氯在岩浆演化全过程中扮演着活化、搬运成矿元素的重要角色。

在岩浆侵入作用和结晶作用早期,氟总是保留在熔体中。在中酸性岩浆结晶晚期,只有当大量钠和钾进入铝硅酸盐结构中形成钾长石和钠长石时,大量氟才有可能被分离出来,形成含氟矿物:在岩体中形成黄玉、含氟磷灰石或氟磷灰石,在碳酸盐围岩中形成萤石。我国南方与W、Sn、Be有关的花岗岩体都含较高(<1%)的F,在这些岩体中,黄玉往往以矿物形式出现,在碳酸盐围岩中(如柿竹园、大厂和个旧等矿床)有大量萤石产出。总之,氟对某些成矿元素(如W、Sn、Be、Nb、Ta和Pb、Zn)的活化与搬运作用只在岩浆演化晚期才显示出来。氟对锡的搬运和沉淀可能象Барсуков(1953)指出的那样,氟与锡可以形成$Na_2[Sn(OH)_2F_4]$络合物,该络合物按$Na_2[Sn(OH)_2F_4] \rightleftharpoons SnO_2 + 2NaF + 2HF$反应分解形成锡石。该反应产生的HF与岩体中的钾长石和斜长石发生反应,导致黄玉、白云母、萤石和石英的生成。上述氟化物水溶液能溶解大量Pb、Zn的实验结果可以合理解释象桃林、香花岭等地和国外某些铅、锌矿床中共生大量萤石的现象。总体看,在成矿元素搬运方面,氟的作用比氯的大。

二、岩浆来源的成矿物质量的估算

对于Cu,在计算中假定,含矿花岗岩熔体中Cu的质量分数w_{Cu}为40×10^{-6},Cl的质量摩尔浓度m_{Cl}为0.07mol/kg,H_2O的质量摩尔浓度m_{H_2O}为1mol/kg(即$w_{H_2O} = 1.8\%$),岩浆密度为$2.5g/cm^3$,$D_{Cl}^{V/L}$等于30。采用我们实验得到的$D_{Cu}^{V/L} = 15.33 m_{Cl}^{V}$关系式进行计算。计算结果表明,从$40km^3$花岗岩岩浆中释放出的流体几乎把岩浆中所有的Cu(400万t)都带出来了。如果被这种岩浆流体带出的Cu在合适的构造环境沉淀下来,可以形成超大型铜矿床。国内外一些斑岩型Cu矿床和某些夕卡岩型Cu矿床的例子印证了实验结果的正确性。

对于Pb,在计算中假定岩浆中含Pb 80×10^{-6}、H_2O 3%。其他假定条件与Cu的相同。利用我们用实验得到的$D_{Pb}^{V/L} = 0.96(m_{Cl}^{V})^2$关系式进行计算。计算结果表明,当与岩浆共存的流体含1mol/kg Cl时,从$1km^3$岩浆中释放出来的流体可以携带5800t Pb,相当于$1km^3$岩浆总Pb(2×10^5t)的2.9%。当流体含2mol/kg Cl时,从$1km^3$岩浆中释放出的流体可携带出23000t Pb,相当于$1km^3$岩浆总Pb量的11.5%。要形成50万t的大型铅矿床,所需要的岩浆体积分别为$86km^3$和$22km^3$。

有关Zn、W、Mo的计算结果表明,从花岗岩岩浆中分离出来的高浓度氯化物流体带出的金属量足以形成大型和大中型矿床。

三、花岗岩型铌-钽矿床岩浆成因的实验证据

上面实验结果业已证明,F以各种氟化物形式加入花岗岩-H_2O体系后有四个显著作

用：强烈降低花岗岩-H_2O体系的液相线和固相线温度；促使富钠长石成分的花岗质岩浆形成；在不太高的F含量条件下，导致硅酸盐熔体和氟化物熔体不混溶和岩浆粘度降低；在花岗岩-氟化物-H_2O体系中形成钾长石-钠长石-石英-云母组合、钠长石-石英-黄玉组合和钠长石-石英-锂云母组合稳定区。这些实验结果说明，在地壳深处，一种相对富F和富Li的原始岩浆通过分异或液体不混溶可产生一种富F、Li、Na的岩浆和另一种贫F、Li、Na的岩浆。这种富F、Li、Na的岩浆因其粘度较小和固相线温度比较低而有可能向上作长距离运移，视其定位深度不同而分别形成深成岩、次火山岩及火山岩。在自然界，形成深成岩的例子有我国南方盛产钽-铌矿床的锂云母钠长花岗岩（宜春、香花铺、栗木等矿床），作为次火山岩的例子有产钽-铌矿床的翁岗岩（蒙古）和黄英岩（如香花岭）❶，作为火山岩的例子有美国的黄玉流纹岩和日本的含氟流纹岩。

在含氟花岗岩型钽-铌矿床中，一般有垂直分带：顶部为似伟晶岩，往下依次为锂云母-富钠长石花岗岩、(云英岩)、锂白云母钠长石花岗岩、(钠长石-微斜长石花岗岩)、二云母更钠长石花岗岩、黑云母-钠更长石花岗岩（黑鳞云母花岗岩)。在我国431翁岗岩脉中主要矿物有钠长石、钾长石、石英斑晶和黄玉斑晶，在黄英岩中主要为黄玉、石英和云母；在蒙古人民共和国的翁岗岩中主要有钠长石、钾长石、石英、云母和黄玉斑晶。这些矿物共生组合与实验结果相符。

此外，我们有关Ta、Nb分配的实验结果表明，Ta、Nb主要分配在锂云母钠长石花岗岩熔体中。与其他成矿元素（例如W、Sn、Mo、Cu、Pb、Zn等）相比，Ta和Nb的分配系数最小。在900℃和270～300MPa条件下，$D_{Nb}^{V/L}$值为0.00142～0.011，$D_{Ta}^{V/L}$为0.011～0.031。这同样证明，花岗岩型钽-铌矿床应属岩浆成因。

四、成矿元素围绕一个岩体呈同心圆分布的另一种可能解释

在我国南方某些矿床或矿田，成矿元素以成矿花岗岩体为中心，具有明显的分带特征，由内向外依次为（Nb、Ta）Sn、W（内带)、Cu、Pb、Zn（中带)、Sb、Hg（外带)。过去，多数人认为这种现象是因岩浆的热能传递由中心向外围有递减的趋势而形成的。但也有像史明魁等（1992）描述的那样，当岩浆侵位于开放环境时，由于它的富水性，更容易形成以岩体为中心的水热活动体系，伴随着强烈的水-岩交换反应，岩体内的和侵位区岩层的成矿物质进人成矿流体，围绕岩体形成一套矿床，岩体内和近岩体者为岩（浆）体源矿床，岩体外的为二重源矿床，再向外为地层源矿床。我们所指的成矿元素围绕岩体的水平分带是指来自岩浆的成矿元素以岩体为中心的分带。这种分带可以用元素在硅酸盐熔体和流体之间的分配系数上的差异加以解释。元素的分配系数大意味着它们在流体里的浓度大。高温流体沿断裂带和岩石的微裂隙、层间滑动面运移，在远离岩体的合适环境里，流体中的矿质沉淀、富集成矿。显然，在流体向岩体外围运移过程中，一些成矿元素被分散在一些微裂隙中。由此可见，分配系数大的成矿元素分布在远离岩体的部位，分配系数小的成矿元素分布在岩体中或其附近。Ta、Nb的分配系数最小，故它们主要在花岗岩体中形成岩浆矿床。Cu、Pb、Zn的分配系数较大，因而它们多在远离岩体的地段形成矿床。W、Sn、Mo的分配系数比Ta、Nb的大，但比Cu、Pb、Zn的小，所以它们在岩体附近或岩体中分布。

---

❶ 据朱金初于1991年在贵阳地球化学研究所广州分部作的学术报告。

表 16-2　与花岗岩浆共存的高温流体的化学成分特点[①]

实验号	初始物	介质	t (℃)	p (MPa)	实验时间 (h)	实验后流体中氧化物及元素浓度 (10^{-6})								
						Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Cl	F
Z-89-5	富Al钾长花岗岩（凝胶Ⅱ）	0.25mol/L NaCl	800	230	134	5647.3	4303.9	107.5	36.5	57.2	0	351.2	9131.2	
Z-89-6	同上	0.5mol/L NaCl	800	220	134	11149.0	6131.1	154.8	28.6	177.6	15.2	839.4	17639.0	
Z-89-8	同上	1.0mol/L NaCl	800	220	72	26626.3	11878.5	285.5	39.4	605.8	0	112.7	46960	
Z-89-22	同上	1.0mol/L NaCl	800	230	230	18674.5	8718.7	327.9	38.5	302.2	0	135.2	32448	
Z-89-11	同上	0.5mol/L NaP	800	220	134	1519.4	1724.8	148.5	41.0	58.5	135.5	585.2		1663.2
Z-89-12	同上	1.0mol/L NaF	800	220	144	4674.1	2921.9	225.7	90.4	114.8	156.5	991.3		4043.6
Z-89-20	同上	1.0mol/L NaF	800	210	229	6689.0	3340.3	133.3	43.6	109.3	146.6	899.6		4998.0
Z-89-24	同上	饱和 NaF	800	210	66	1630.0	1653.9	266.4	78.3	129.4	102.1	519.2		0
Z-89-21	同上	H_2O	800	220	211	493.3	1082.3	1012.9	31.5	16.1	42.6	263.8		

①分析者：高思登。

五、用同岩浆共存的高温流体化学成分特点可以合理解释与岩浆作用有关矿床的主要围岩蚀变

我们的大量实验资料表明，与氟化物（NaF、KF）水溶液相比，氯化物水溶液可从岩浆或岩体中携带更多的 K、Na、Fe、Ca、Mg，而氟化物水溶液可从岩浆或岩体中携带更多的 SiO_2 和 Al_2O_3（见表16-2）。氯化物水溶液携带的 Al 量极少，几乎不搬运 Al。当萃取大量造岩元素的氯化物水溶液或流体进入纯的灰岩或白云岩后，形成大量夕卡岩矿物，尤其是透辉石、次透辉石、硅灰石和石榴子石，在靠近岩体部位形成的石榴子石往往富含钙铝榴石分子。由于氯化物流体不能或很难搬运 Al，所以在纯的碳酸盐围岩中见不到 K、Na 矿物（如长石、云母等矿物）。当这些氯化物流体进入泥质围岩后，则可视温度高低形成钾长石化、钠长石化、云母化等。如果岩体比较富含 F，当岩体侵入到纯的碳酸盐岩时，在接触带不可能形成夕卡岩，因为氟化物流体是在低温岩浆结晶阶段形成的，比正常花岗岩类的固相线温度低。这种氟化物进入围岩后，首先形成萤石，携带 Si、Al 等元素的氟几乎全部消耗，Si、Al、K、Na、Fe 等不能继续向碳酸盐岩运移，而在岩体上部形成云英岩化。这种解释适用于栗木矿区。

总之，富含氯化物或富含氟化物的高温流体都以 K、Na 含量高为特征，同时还含比较多的 Ca、Fe、Si。因此不难理解自然界中强烈的碱交代和夕卡岩化作用的广泛性。

六、在深部找矿的潜在远景

目前，地表及浅部（多在300m 以内）的找矿难度日益增大，不少矿床地质和地球化学工作者比较关心深部的找矿工作。对某些矿种，根据其成矿地质环境和矿床特征，已初步建立勘查隐伏矿床的模式，并在勘查工作中初见成效。

根据 Holland 的第二模型，我们计算了在岩浆分别含 H_2O 1.0mol/kg 和 3.0mol/kg 时，流体中 Cu 和 Cl 浓度（m_{Cu}^V及 m_{Cl}^V）在岩浆结晶过程中的演化趋势（图 16-24 和图 16-25）。

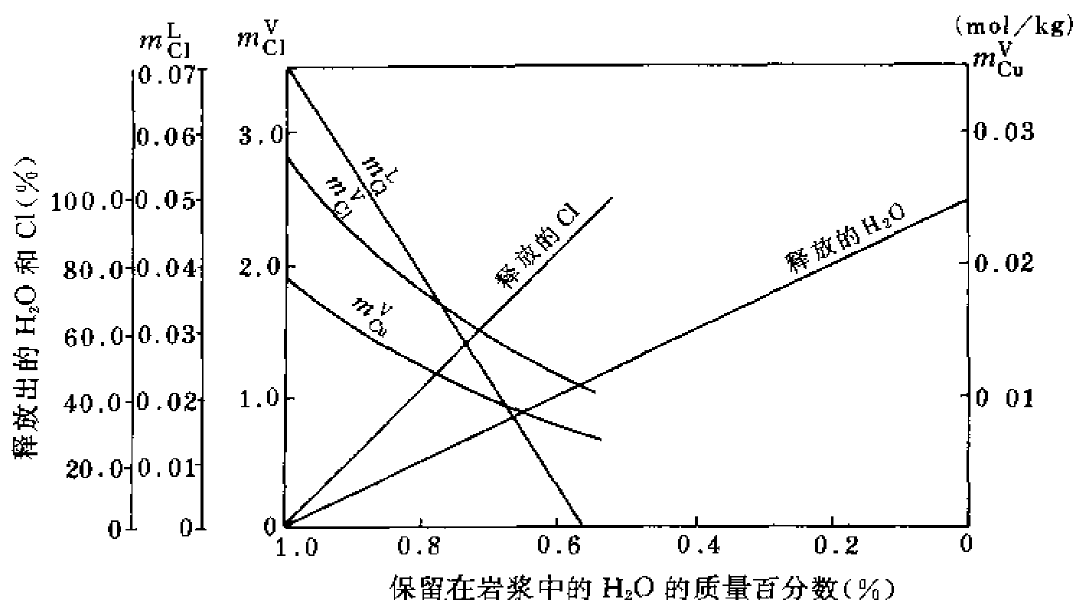


图 16-24　在含 1.0mol/kg H_2O 的花岗岩浆结晶过程中，流体中铜和氯浓度与保留在岩浆中的水的百分数的关系

（计算中假定条件与图 16-1 的相同）

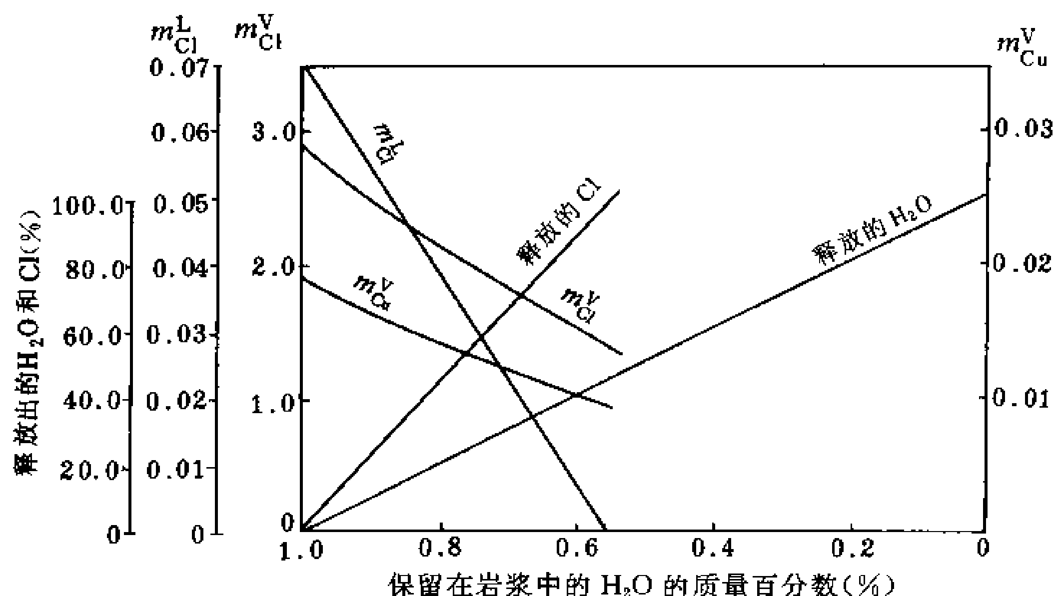


图 16-25　在含 3.0mol/kg H_2O 的花岗岩浆结晶过程中，铜和氯在流体中的浓度与保留在岩浆中的水的含量的关系

（计算中采用的假定条件与图 16-1 的相同）

从图 16-24 和 16-25 可以看出，虽然岩浆中原始水浓度不同，但图形十分相似。在大约 50％的岩浆水由于岩浆结晶而被分离出来的时候，岩浆中的氯已全部被高温流体带出。一般来说，岩浆与围岩接触处温度降低最强烈，这里岩浆的温度由于比岩浆液相线温度低而早结晶。被分离出来的流体铜浓度较高，因而在地壳深部岩浆与围岩接触带附近有可能找到铜矿床。其他成矿元素也可能具有这种特点，所以在地壳深部找矿的前景是比较好的。随着岩浆结晶作用的继续，被释放出来的流体因不含氯而缺少成矿元素和形成近矿围岩蚀变的某些造岩元素，所以在岩体接触带既不成矿，也无强烈的蚀变作用。因此，不能根据地表或浅部的这一现象而忽略了在地壳深部找矿的可能性。

第十七章　热力学研究在矿床地球化学中的应用

20多年来，热力学理论和方法在矿床地球化学中的应用得到了很大的发展，在成矿流体的性质，成矿元素的存在状态、迁移形式、迁移与沉淀的条件和机理，金属矿物在成矿流体中的溶解度，矿物组合的相平衡关系，水-岩石相互作用等方面都取得了相当成熟的成果。在这些工作的基础上，可深入了解成矿作用的物理化学条件和机理，建立成矿作用的热力学模型，为矿床地球化学的研究和找矿勘探实践提供可靠的理论基础。

近年来，该领域的研究又进入了一个新的阶段，即不可逆过程热力学的化学动力学在矿床地球化学中的应用研究阶段，以解决自然地球化学的速度问题和远离平衡态的问题。最主要的参考书由 Hofmann 等（1973）和 Lasaga 与 Kirkpatrick（1981）所著。

事实上，自然界的成矿过程，一般都不是可逆过程，也没有达到平衡状态，而且，正因为亚稳状态的存在，地质历史上的成矿过程以至于矿床本身才能保存下来。另一方面，动力学的研究表明，自然成矿过程可达到或接近平衡态，自然界的许多现象也支持这一点。Barton（1985）估计了自然界下列各种反应达到平衡的时间：均相溶液反应为瞬间到1小时；气相反应和石英沉淀为一天到几十年；硫化矿物的沉淀和溶解为几秒钟到上百年；硫化物和硫酸盐的平衡为几天到几千年；氧化物和难熔硫化物的固相反应从几天到上万年。由以上情况看来，在矿床地球化学研究中，很多情况下，可以用平衡态的结果近似表示。反应动力学和不可逆过程热力学的应用研究，必然使矿床地球化学的研究深入发展。本章主要介绍平衡热力学在矿床地球化学中的应用。最主要的参考书是 Barnes（1979）、Henley 等（1984）、Nordstrom 和 Munoz（1985）、Ganguly 和 Saxena（1987）、Carmichael 和 Eagster（1987）所著有关著作。

第一节　成矿流体的化学平衡

一、成矿流体的化学类型

自然界的成矿溶液按其化学成分的分类见表17-1。

地下水以大气降水为主。氯化物水则与深部系统的活动有关，以含氯化物为主，其质量摩尔浓度通常小于1～3mol/kg。当在1～2km深处的水热体系发生沸腾时，气体组分（CO_2、H_2S、CH_4、HCl等）进入蒸汽相。当蒸汽向上移动与地下水相遇时，这些蒸汽则凝聚于地下水中，形成由蒸汽加热的水溶液。在近地表位置，H_2S 被氧化成硫酸盐时，则形成酸性硫酸盐水溶液。当氯化物水溶液上升时，可能发生沸腾作用，使溶液趋于中性，或形成相对稀的氯化物水溶液。在地下水文体系中，各种水可能发生混合作用，形成混合类型的水，例如酸性硫酸盐-氯化物水溶液。富重碳酸盐的水溶液往往是溶解深部出溶的 CO_2 形成的。

表 17-1　成矿溶液的化学类型

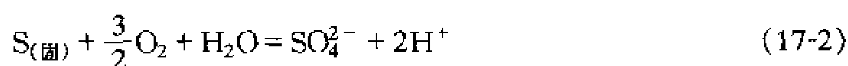
溶 液 类 型	pH 的近似范围	主 要 阴 离 子
地下水	6～7.5	少量 HCO_3^-
氯化物水溶液	4～9	Cl^-、少量 HCO_3^-
氯化物-重碳酸盐水溶液	7～8.5	Cl 、HCO_3^-
蒸气加热的水溶液	4.5～7	SO_4^{2-}、HCO_3、少量 Cl
酸性硫酸盐水溶液	1～3	SO_4^{2-}、少量 Cl^-
酸性硫酸盐-氯化物水溶液	1～5	Cl^-、SO_4^{2-}
重碳酸盐水溶液	5～7	HCO_3^-
稀氯化物水溶液	6.5～7.5	Cl^-、少量 HCO_3

二、成矿流体的平衡计算

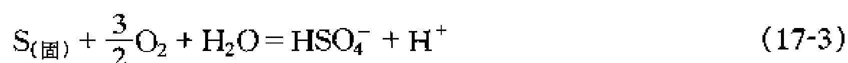
一般说来，不同的条件下，溶液中各种物质离解为不同的物种。在 S-H_2O 体系中，存在下面的平衡反应：



$$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+ \qquad (17\text{-}1)$$



$$S_{(固)} + \frac{3}{2}O_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (17\text{-}2)$$



$$S_{(固)} + \frac{3}{2}O_2 + H_2O = HSO_4^- + H^+ \qquad (17\text{-}3)$$



$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 = S_{(固)} + H_2O \qquad (17\text{-}4)$$



$$H_2S = HS^- + H^+ \qquad (17\text{-}5)$$



$$HS^- + 2O_2 = SO_4^{2-} + H^+ \qquad (17\text{-}6)$$



$$H_2S + 2O_2 = SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (17\text{-}7)$$



$$HS^- = S^{2-} + H^+ \qquad (17\text{-}8)$$



$$S^{2-} + 2O_2 = SO_4^{2-} \qquad (17\text{-}9)$$



$$H_2S + 2O_2 = HSO_4^- + H^+ \qquad (17\text{-}10)$$

以上十个反应，只有五个是独立的，即方程（1）、（5）、（8），及（2）、（3）、（4）中任选一个，（6）、（7）、（9）、（10）中任选一个。解联立方程可求出在一定条件下离解类型的浓度。

例如，对反应（1），根据质量作用定律可写出：

$$\lg a_{SO_4^{2-}} + \lg a_{H^+} - \lg a_{HSO_4^-} = \lg K_1 \qquad (17\text{-}11)$$

其中，K 为平衡常数。方程式（17-11）可改写为：

$$pH = -\lg K_1 + \lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}}$$

当 $a_{SO_4^{2-}} = a_{HSO_4^-}$ 时：

$$pH = -\lg K_1 \tag{17-12}$$

在图 17-1 中画出这条线，并标以①。

对反应（2）有：

$$\lg a_{SO_4^{2-}} + 2\lg a_{H^+} - \frac{3}{2}\lg(f_{O_2}/p^{\ominus}) - \lg a_{(固)} = \lg K_2 \tag{17-13}$$

其中，$\lg a_S = 0$，所以有：

$$2pH = -\lg K_2 + \lg a_{SO_4^{2-}} - \frac{3}{2}\lg(f_{O_2}/p^{\ominus}) \tag{17-14}$$

当已知 $a_{SO_4^{2-}}$ 时，根据这一直线方程在图 17-1 中画出一直线，标以②。用同样的方法可在图中把反应（4）、（5）、（6）、（7）、（8）和（9）画在图上，并以带圈的数字标明。

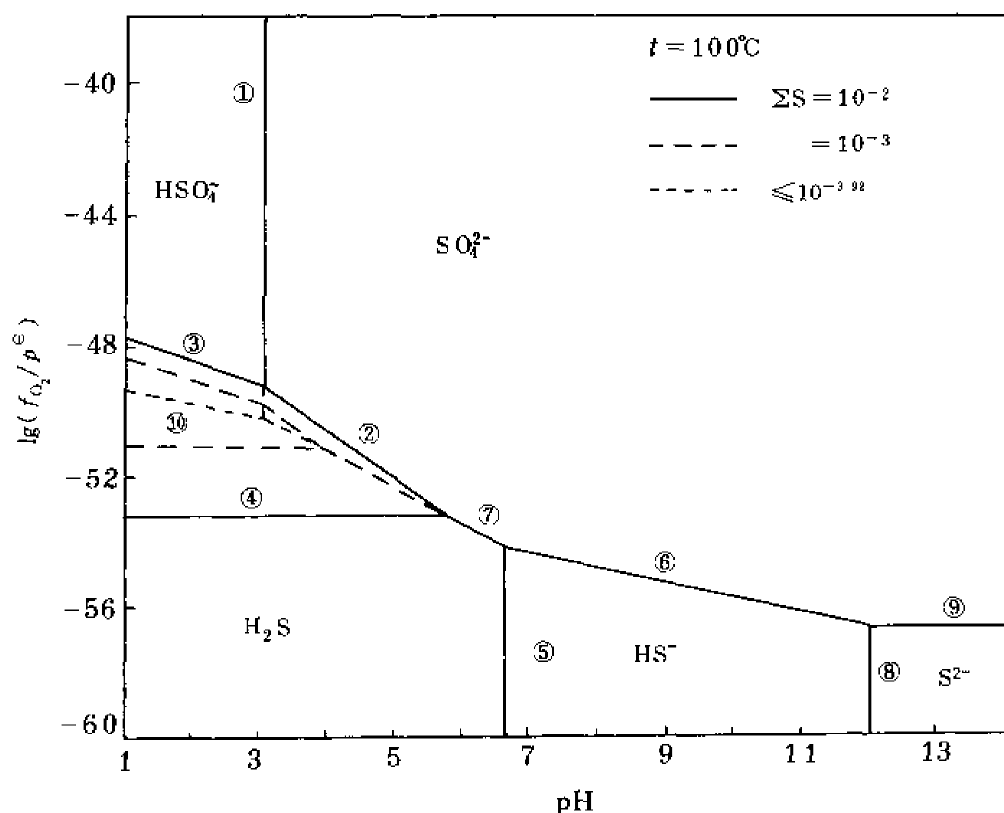


图 17-1　S-H_2O 体系的 $\lg(f_{O_2}/p^{\ominus})$-pH 相图

显然，在平衡线①以右和平衡线②、⑦、⑥、⑨以上，溶液中 S 主要以 SO_4^{2-} 的形式存在，这一区域称为 SO_4^{2-} 的优势场。同样在图中分别有 HSO_4^-、H_2S、HS^- 和 S^{2-} 的优势场。当溶液中硫的总含量下降时，固态硫的稳定范围将缩小，直至消失。如图中反应（10）与反应（7）的平衡线直接连接起来，温度升高时，也出现类似现象。在我们涉及的大多数矿床中，不出现固相硫。因此通常只考虑反应(10)与反应(7)的平衡线直接相

连的情况。

根据上述的 S-H_2O 体系中的独立反应可列出下列质量作用方程式（假定 $a_i = m_i$）：

$$\lg \frac{m_{SO_4^{2-}}}{m_{HSO_4^-}} - pH = \lg K_1 \tag{17-15}$$

$$\lg \frac{m_{HS^-}}{m_{H_2S}} - pH = \lg K_5 \tag{17-16}$$

$$\lg \frac{m_{SO_4^{2-}}}{m_{HS^-}} - pH - 2\lg (f_{O_2}/p^{\ominus}) = \lg K_6 \tag{17-17}$$

$$\lg \frac{m_{S^{2-}}}{m_{HS}} - pH = \lg K_8 \tag{17-18}$$

$$m_{SO_4^{2-}} + m_{HSO_4^-} + m_{H_2S} + m_{HS^-} + m_{S^{2-}} = \sum S \tag{17-19}$$

解这个联立方程组，可求出在一定 $\lg (f_{O_2}/p^{\ominus})$ 条件下，溶液中各种 S 的溶解类型的浓度分布，如图 17-2 所示。

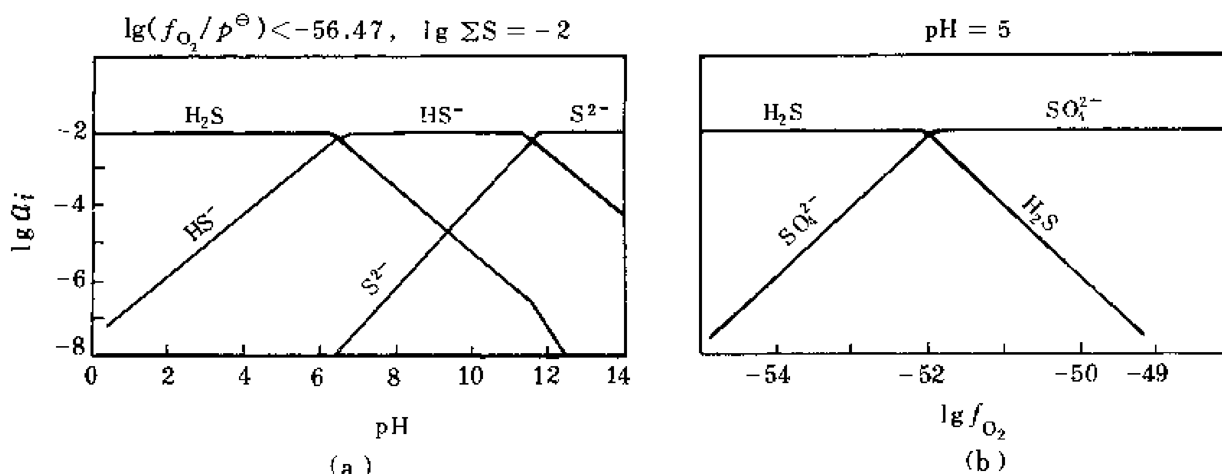


图 17-2 S-H_2O 体系中 S 的溶解类型的分布

(a) 氧逸度低于 S^{2-} 与 SO_4^{2-} 平衡的下限值时，还原态硫各溶解类型的分布；

(b) 一定 pH 条件下，氧化态硫与还原态硫溶解类型的分布

三、活度系数

对于实际溶液用活度代替浓度，以适用于有关的热力学公式。常用的计算方法是由 Helgeson 和 Kirkham（1974）改进的 Debye-Hückel 公式：

$$\lg\gamma_i = -\frac{A z_i^2 I^{1/2}}{1 + \mathring{a}_i B I^{1/2}} + bT \tag{17-20}$$

其中，γ_i 为活度系数；A、B 为常数，是温度和压力的函数，见表 17-2 和表 17-3；$\mathring{a}_i$ 为表示离子大小的参数（表 17-4）；b 为偏差函数（表 17-5）；I 为溶液的离子强度。离子强

度的定义为：

$$I = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2$$

其中 m_i 为第 i 种溶解类型的质量摩尔浓度，z_i 为其电荷数。

表 17-2 不同温压条件下常数 A 的值（单位：$kg^{1/2}\cdot mol^{-1/2}$）

t (℃)	压力(10⁸Pa)							
	常压	0.5	1	1.5	2	3	4	5
25	0.5092	0.4980	0.4882	(0.4807)	(0.4730)	(0.4606)	(0.4505)	(0.4417)
50	0.5336	0.5208	0.5096	(0.5013)	(0.4925)	(0.4784)	(0.4670)	(0.4570)
75	0.5639	0.5486	0.5353	(0.5251)	(0.5149)	(0.4987)	(0.4860)	(0.4748)
100	0.5998	0.5809	0.5649	0.5522	0.5402	0.5214	0.5070	0.4947
125	0.6416	0.6177	0.5983	0.5828	0.5686	0.5463	0.5299	0.5161
150	0.6898	0.6592	0.6352	0.6168	0.5998	0.5732	0.5541	0.5387
175	0.7454	0.7057	0.6756	0.6538	0.6334	0.6016	0.5795	0.5621
200	0.8099	0.7576	0.7196	0.6934	0.6692	0.6315	0.6057	0.5863
225	0.8860	0.8159	0.7673	0.7353	0.7068	0.6625	0.6327	0.6111
250	0.9785	0.8822	0.8192	0.7795	0.7461	0.6946	0.6605	0.6366
275	1.0960	0.9595	0.8762	0.8263	0.7873	0.7280	0.6894	0.6629
300	1.2555	1.0529	0.9398	0.8766	0.8308	0.7630	0.7195	0.6905
325	1.4943	1.1705	1.0126	0.9317	0.8774	0.8001	0.7515	0.7198
350	1.9252	1.3267	1.0981	0.9934	0.9282	0.8399	0.7857	0.7513
375		1.5464	1.2007	1.0639	0.9845	0.8832	0.8228	0.7854
400		1.8789	1.3262	1.1453	1.0476	0.9305	0.8632	0.8225
425		2.4301	1.4811	1.2402	1.1188	0.9823	0.9069	0.8625
450		3.3553	1.6723	1.3504	1.1988	1.0384	0.9536	0.9049
475		4.5059	1.9065	1.4768	1.2873	1.0977	1.0017	0.9480
500		5.5075	2.1872	1.6181	1.3822	1.1575	1.0485	0.9889
525			(2.5092)	(1.7685)	(1.4782)	(1.2127)	(1.0890)	(1.0228)
550			(2.8476)	(1.9151)	(1.5648)	(1.2551)	(1.1158)	(1.0428)
575			(3.1486)	(2.0366)	(1.6259)	(1.2735)	(1.1199)	(1.0406)
600			(3.3281)	(2.0960)	(1.6400)	(1.2556)	(1.0919)	(1.0081)

表 17-3　不同温压条件下常数 B 的值(单位:$kg^{1/2}\cdot mol^{-1/2}\cdot cm^{-1}\times 10^{8}$)

t (℃)	压力(10^8Pa)							
	常压	0.5	1	1.5	2	3	4	5
25	0.3283	0.3282	0.3281	(0.3281)	(0.3280)	(0.3297)	(0.3297)	(0.3280)
50	0.3325	0.3321	0.3317	(0.3315)	(0.3312)	(0.3308)	(0.3306)	(0.3304)
75	0.3371	0.3364	0.3358	(0.3353)	(0.3349)	(0.3342)	(0.3337)	0.3334
100	0.3422	0.3411	0.3402	0.3395	0.3388	0.3378	0.3372	0.3366
125	0.3476	0.3461	0.3448	0.3439	0.3430	0.3416	0.3407	0.3401
150	0.3533	0.3512	0.3496	0.3483	0.3472	0.3455	0.3443	0.3435
175	0.3592	0.3565	0.3544	0.3528	0.3514	0.3493	0.3479	0.3469
200	0.3655	0.3618	0.3592	0.3573	0.3556	0.3530	0.3514	0.3503
225	0.3721	0.3673	0.3639	0.3616	0.3596	0.3566	0.3547	0.3535
250	0.3792	0.3729	0.3686	0.3658	0.3635	0.3601	0.3580	0.3567
275	0.3871	0.3787	0.3733	0.3699	0.3673	0.3634	0.3611	0.3598
300	0.3965	0.3850	0.3780	0.3739	0.3710	0.3667	0.3643	0.3629
325	0.4085	0.3921	0.3829	0.3780	0.3747	0.3700	0.3674	0.3661
350	0.4256	0.4004	0.3882	0.3822	0.3784	0.3734	0.3707	0.3694
375		0.4104	0.3940	0.3867	0.3823	0.3769	0.3741	0.3729
400		0.4230	0.4004	0.3915	0.3865	0.3806	0.3777	0.3766
425		0.4386	0.4076	0.3968	0.3909	0.3845	0.3815	0.3804
450		0.4548	0.4154	0.4024	0.3956	0.3885	0.3853	0.3843
475		0.4625	0.4237	0.4083	0.4004	0.3924	0.3890	0.3880
500		0.4620	0.4321	0.4141	0.4050	0.3960	0.3923	0.3912
525			(0.4397)	(0.4193)	(0.4089)	(0.3986)	(0.3944)	(0.3932)
550			(0.4454)	(0.4231)	(0.4113)	(0.3995)	(0.3948)	(0.3934)
575			(0.4472)	(0.4240)	(0.4109)	(0.3978)	(0.3924)	(0.3907)
600			(0.4428)	(0.4203)	(0.4064)	(0.3922)	(0.3863)	(0.3842)

表 17-4　常见离子的 $\mathring{a}$ 值(10^{-8}cm)(据 Henley 等,1985)

H^+	Na^+	HCO_3^-	HS^-	$H_3SiO_4^-$	$H_2BO_3^-$	F^-	SO_4^{2-}	
9.0	4.0	4.5	4.0	4.0	4.0	3.5	4.0	
NH_4^+	HSO_4	OH^-	CO_3^{2-}	Cl	Li^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
2.5	4.0	4.0	4.5	3.5	6.0	3.0	6.0	8.0

表 17-5　偏差函数 b 的值（℃$^{-1}$）（据 Helgeson，1969）

温度（℃）	25	50	100	150	200	250	300	350
b	0.041	0.043	0.046	0.047	0.047	0.034	0.015	0

四、水与气的分离

当成矿溶液上升或迁移到裂隙等构造中时将发生沸腾，使水、气分离，使挥发分向蒸气相富集。挥发分在液相和气相中的分布情况可由下式计算：

$$w_0/w_l = 1 + y\ (B-1) \tag{17-21}$$

式中：w_0 为某挥发分在溶液中的原始浓度（指质量分数）；w_l 为该挥发分在气、液相分离后在液相中的浓度（指质量分数）；y 为转变为气相的质量分数（$x + y = 1$，x 为保留在液相中的质量分数）；B 为气相分配系数（表 17-6），$B = \frac{w_g}{w_l}$（w_g 为挥发分在气、液相分离后在气相中的浓度）。

表 17-6　气相分配系数 B

$\lg B_{NH_3} = 1.4113 - 0.00292t$	$\lg B_{H_2S} = 4.0547 - 0.00981t$
$\lg B_{CO_2} = 4.7593 - 0.01092t$	$\lg B_{CH_4} = 6.0783 - 0.01383t$
$\lg B_{H_2} = 6.2283 - 0.01403t$	$\lg B_{N_2} = 6.4426 - 0.01416t$

以上是简单一步分离的情况，当发生 n 步分离且每一步分离后形成的气相都移出时，可按下式计算挥发分的分配关系：

$$\frac{w_l}{w_0} = [1/\ (1 + y(B' - 1))]^n \tag{17-22}$$

其中，B' 为多次分离的平均分配系数。

当气相质量分数较小时，可用瑞利（Rayleigh）分馏公式来近似多步分离（也称连续分离）：

$$w_l/w_0 = e^{-B'y} \tag{17-23}$$

表 17-7 列出了在 260℃ 及 CO_2 在水中的浓度为 500mg/kg 时，原始溶液在发生一步分离后，CO_2 在气、液相中的分布情况。由表中可看出，当溶液的总质量的 1% 分离出来变为气相时，溶液中 CO_2 的浓度减少了 48%（由于气相的分离要消耗能量，溶液的温度必然随着气相的分离而降低）。表中分离的分数和溶液温度是根据热物理数据算出的（Henley，1985）。

表 17-7　气-液相一步分离时，CO_2 在气、液相中的分布

t（℃）	Σy	B_{CO_2}	w_l (10^{-6})	w_g (10^{-6})	w_l/w_0
260	—	83	500.0	—	1.000
256	0.01	92	262.0	24104.0	0.524
253	0.02	99	168.9	16721.1	0.337
250	0.03	107	119.5	12802.8	0.239
240	0.057	138	57.0	7828.9	0.114
220	0.103	227	20.5	4675.8	0.041
200	0.146	376	9.0	3372.0	0.018

气、液相的分离作用，一般发生在开放体系中，尤其是多步骤的分离，这对成矿作用过程有重要的意义，往往是形成矿床或矿物分带现象的一个重要原因。气、液相的分离将改变溶液的成分和性质，对成矿物质的迁移和沉淀产生重要的作用。下面以 CO_2 在气、液相分离时对溶液 pH 值的影响为例说明。

CO_2 从溶液中移出，可以下列反应表示：



$$HCO_3^- + H^+ = CO_2\text{（气）} + H_2O \quad (17\text{-}24)$$

当 CO_2 移出溶液时，伴随着 H^+ 的减少，溶液的 pH 值将增加。假定气、液分离作用发生的温度为 250～245℃，则约 50％的 CO_2 移入气相，移出蒸汽的量约为整个溶液量的 1％。反应（17-24）在 250℃和 240℃时的平衡常数相差很小，假定他们相等，则有：

$$pH_2 - pH_1 = \lg\left(\frac{m_{HCO_3^-,1}}{m_{HCO_3^-,2}}\right) = \lg 2 = 0.3 \quad (17\text{-}25)$$

也就是说，50％的 CO_2 移出，将使溶液的 pH 值增加 0.3 个单位。

第二节　矿物的溶解度

本节以 Pb 为例讨论金属矿物在成矿流体中溶解度的计算方法及其影响因素。

Pb 在成矿流体中主要以氯的配合物和硫氢根络合物形式存在。溶液中的配合反应如下：



$$Pb^{2+} + Cl^- = PbCl^+ \quad (17\text{-}26)$$



$$Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2 \quad (17\text{-}27)$$



$$Pb^{2+} + 3Cl^- = PbCl_3^- \quad (17\text{-}28)$$



$$Pb^{2+} + 4Cl^- = PbCl_4^{2-} \quad (17\text{-}29)$$



$$Pb^{2+} + 3HS^- = Pb(HS)_3^- \quad (17\text{-}30)$$



$$Pb^{2+} + 2HS^- = Pb(HS)_2 \quad (17\text{-}31)$$



$$Pb^{2+} + 3HS^- + H^+ = PbS(H_2S)_2 \quad (17\text{-}32)$$

根据质量作用定律，由方程（17-26）可写出：

$$m_{PbCl^+} = m_{Pb^{2+}} \cdot \frac{K_{PbCl^+} \cdot m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{Pb^{2+}}}{\gamma_{PbCl^+}} \quad (17\text{-}33)$$

式中，γ_i 为第 i 个物种的活度系数。根据同样方法，可把 Pb 的各种络离子的浓度的表达式写出来。溶液中 Pb 的总浓度可写作：

$$\sum m_{Pb} = m_{Pb^{2+}} + m_{PbCl^+} + m_{PbCl_2} + m_{PbCl_3^-} + m_{PbCl_4^{2-}} + m_{Pb(HS)_3^-} + m_{Pb(HS)_2} + m_{PbS(H_2S)_2}$$

$$= m_{Pb^{2+}} \cdot \left[1 + \frac{K_{PbCl^+} \cdot m_{Cl^-} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{Pb^{2+}}}{\gamma_{PbCl^-}} + \frac{K_{PbCl_2} \ (m_{Cl} \cdot \gamma_{Cl^-})^2 \cdot \gamma_{Pb^{2+}}}{\gamma_{PbCl_2^0}} + \cdots\right] \quad (17\text{-}34)$$

溶液中 Pb^{2+} 的浓度可从方铅矿的溶解反应式中求出：



$$PbS + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2S \quad (17\text{-}35)$$

$$m_{Pb^{2+}} = \frac{K_{PbS} \cdot a_{H^+}^2}{m_{H_2S} \cdot \gamma_{Pb^{2+}}} \quad (17\text{-}36)$$

把这个结果代入方程，可求出方铅矿在成矿溶液中总的溶解度，也就是溶液携带 Pb 的能力。事实上，问题还有更复杂的一面，即溶液中 Cl^-、HS^- 等有关离子的浓度也都与溶液的物理学条件（如 pH、$\lg f_{O_2}$、p 和 t 等）有关。因此，在计算上述溶解度时还必须考虑到以下的与配合物配位体有关的反应：



$$HCl = H^+ + Cl \quad (17\text{-}37)$$



$$NaCl = Na^+ + Cl^- \quad (17\text{-}38)$$



$$H_2S = H^+ + HS^- \quad (17\text{-}39)$$



$$HS^- = H^+ + S^{2-} \quad (17\text{-}40)$$



$$H_2S + 2O_2 = SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (17\text{-}41)$$

把这些反应的质量作用定律方程与上述各配合反应方程联立求解时，还要考虑到质量守恒与溶液的电中性条件。综合以上各种因素，把计算矿物溶解度的公式概括如下。

质量作用定律方程：$\prod m_i^{\nu_{i,j}} \cdot \gamma_i^{\nu_{i,j}} = K_j \quad (17\text{-}42)$

质量守恒方程：$\sum_i b_{i,e} \cdot m_i = M_e \quad (17\text{-}43)$

电价平衡方程：$\sum_i z_i \cdot m_i = 0 \quad (17\text{-}44)$

式中，m_i 为 i 溶解类型的质量摩尔浓度，γ_i 为第 i 溶解类型的活度系数，$\nu_{i,j}$ 为第 i 溶解类型在第 j 个反应中的化学计量系数，K_j 为第 j 反应的平衡常数，$b_{i,e}$ 为第 e 种元素在第 i 溶解类型中的组成系数，M_e 为第 e 种元素在体系中的总量，z_i 为第 i 溶解类型的电荷

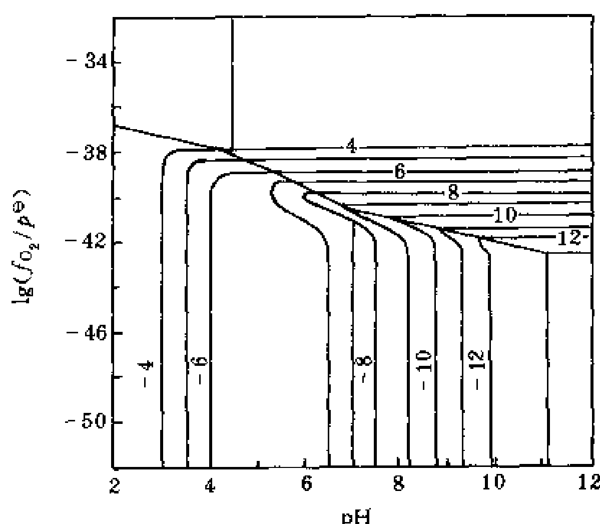


图 17-3 铅溶解度等值线的 pH-lg（$f_{O_2}/p^\ominus$）关系图
（t = 200℃，$\lg a_{\sum S} = -2$，盐度为每 kg 水 2mol NaCl，图中细线上的数字为 $\lg\sum$（$m_{Pb}/m^\ominus$））

数。

解这一组联立方程可求出成矿元素在溶液中各种不同条件下的溶解度及各种溶解类型的浓度分布情况，以确定成矿元素迁移的形式及迁移、沉淀的条件。例如对于 Pb，通过解联立方程可得到表 17-8 和图 17-3 中的结果。表 17-8 列出的是在酸性条件下的计算结果，显然 Pb 的氯络合物占优势。由图 17-3 可看出，在还原条件下和氧化条件下，控制 Pb 的溶解度的因素不同：在还原条件下，Pb 的溶解度与氧逸度无关，pH 增加其溶解度减少；相反，在氧化条件下，Pb 的溶解度与 pH 无关，氧逸度增加，其溶解度增加。当温度增加时，Pb 的溶解度增加。由此可推断，氧化、酸性和较高温度为 Pb 活化迁移的条件；还原、中到碱性和较低的温度是 Pb 沉淀成矿的条件。

表 17-8　Pb 的各种溶解类型的浓度分布

溶解类型	浓度 $\lg(c_i/c^\ominus)$	总浓度 $\lg(c_{Me}/c^\ominus)$	溶解类型	浓度 $\lg(c_i/c^\ominus)$	总浓度 $\lg(c_{Me}/c^\ominus)$
Pb^{2+}	−8.01		$PbBr^+$	−8.90	−8.89
$PbCl^+$	−6.41	−5.03	$PbBr_2$	−10.58	
$PbCl_2$	−5.47		PbS_2O_3	−8.59	−8.48
$PbCl_3^-$	−5.26		$Pb(S_2O_3)_2^{2-}$	−9.15	
$PbCl_4^{2-}$	−7.22		$Pb(S_2O_3)_3^{4-}$	−10.81	
			$Pb(HCO_3)_2$	−14.10	−13.45
$Pb(HS)_3^-$	−12.93	−7.39	$PbCO_3$	−13.57	
$Pb(HS)_2$	−7.39		$PbSO_4$	−8.39	
$NaPbCl_4^-$	−9.93		$PbC_7H_7O_3^-$	4	
$NaPbCl_2^+$	−7.16	−6.07	$PbC_3H_3O_2^+$	−7.67	
$NaPbCl_3$	−6.11		$PbC_6H_7O_6$	−6.66	
$PbNH_3^{2+}$	8.01		PbC_2O_4	−7.09	

计算条件：$pH=3.8$，$\lg(f_{O_2}/p^\ominus)=-38.8$，$t=200℃$，$\lg\sum a_{\Sigma S}=-2$，盐度为每 kg 水 2mol NaCl。

当温度增加时，溶液中趋于形成中性分子，例如 Na^+ 和 Cl^- 结合形成 $NaCl^0$ 分子，H^+ 和 Cl^- 形成 HCl^0 分子，Pb 的氯络合物中 $PbCl_2^0$ 的比重增加，也就是说，在中低温时的强电解质，到高温度时将逐步变为弱电解质。以氯化物为主的溶液，高温时溶液中主要是 HCl^0 分子，H^+ 的浓度很低。这时如果再用 pH 值来衡量溶液的酸碱度就不合适了，建议采用 $(a_{H^+}+a_{HCl^0})$ 来表示溶液的酸碱度。

第三节　矿物相平衡

矿床中矿石和围岩蚀变的矿物组合是矿床形成时各种物理化学条件的记录。热力学相平衡计算及作图是研究矿物组合相平衡关系的有力工具之一，对研究矿物组合形成时的物

理-化学条件及演化有重要意义。矿物相平衡计算一般说来有三种方法:第一种是平衡常数法,即利用单变反应的平衡常数计算单变反应平衡线的条件与位置;第二种是利用化学位相等的方法,即两个或多个共存相平衡时,某一组分在这两相或多相中的化学位应相等,由此可计算出各相之间平衡的条件;第三种方法是自由能最小原理法,即当一体系处于平衡状态时相应出现的相及各相的组成及相对数量应使体系的总自由能最小。虽然这三种方法在实际应用上有很大的不同,但其实质是相同的,在理论上可以由一种方法推导出另一种方法。第一种方法适用于较简单的体系,第二种方法适用于固溶体体系,第三种方法对复杂的多元多相体系更适用一些。目前有相当多的用于相平衡计算的计算机大型软件,使得计算更复杂体系的相平衡关系成为可能。本节主要介绍平衡常数法,用三个例子分别说明固-气相反应、固-液相反应和固-固相反应相图的计算方法。

相平衡计算的基本原则如下。

由质量作用定律,对于任一化学反应,其反应平衡常数(K)可由标准反应自由能计算:

$$RT\ \ln K(T,p) = -\Delta G_r^{\ominus}(T,p) \tag{17-45}$$

标准反应自由能由参加反应的各物质的标准生成自由能求得:

$$\Delta G_r^{\ominus}(T,p) = \sum_i n_i \Delta G_i^{\ominus}(T,p^{\ominus}) + \int_1^p \Delta V_s(T,p)\mathrm{d}T \tag{17-46}$$

其中,n_i 为反应计量系数,规定产物的为正,反应物的为负;$\Delta G_i^{\ominus}(T,p)$为 i 相的标准生成自由能,是温度和压力的函数;$\Delta V_s(T,p)$为参加反应的各固相的体积差,$\Delta V_s(T,p) = \sum n_i V_i(T,p)$。在矿床学的研究中,一般情况下,压力不是太大,此时可用在25℃、10^5Pa条件下各相的体积差 $\Delta V_s^{\ominus}$ 代替在所求 T、p 条件下的各相的体积差 $\Delta V_s(T,p)$。由于温度和压力同时增加时热膨胀系数和压缩系数对体积的影响可抵消一大部分,因此,这种近似在地壳的温压范围内,引起的误差小于别的方面带来的误差。温度升高引起自由能的变化可由比热容的积分项求得:

$$\Delta G_i^{\ominus}(T,p^{\ominus}) = \Delta H_{298}^{\ominus} + \int_{298}^{T} C_p^{\ominus}\mathrm{d}T - T\cdot S_{298}^{\ominus} - T\int_{298}^{T} C_p^{\ominus}\mathrm{d}\ln T \tag{17-47}$$

在矿床地球化学的应用中,$C_p^{\ominus}$ 通常表达为:

$$C_p^{\ominus} = a + bT + cT^{-2} \tag{17-48}$$

其中,a、b、c 为拟合有关实验得到的比热容系数。

一、Fe-Si-O$_2$-S$_2$ 体系

以该体系为例说明逸度-逸度图的作法。该体系中存在以下独立反应:



$$S_2 = 2S_{(固)} \tag{17-49}$$



$$Fe + \frac{1}{2}S_2 = FeS \tag{17-50}$$



$$FeS + \frac{1}{2}S_2 = FeS_2 \tag{17-51}$$



$$2Fe + SiO_2 + O_2 = Fe_2SiO_4 \tag{17-52}$$



$$3Fe_2SiO_4 + O_2 = 2Fe_3O_4 + 3SiO_2 \tag{17-53}$$



$$2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 = 3Fe_2O_3 \tag{17-54}$$



$$Fe_2SiO_4 + S_2 = 2FeS + SiO_2 + O_2 \tag{17-55}$$



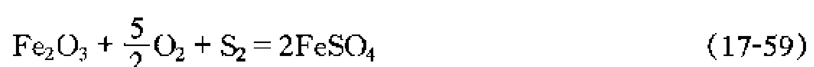
$$3FeS + 2O_2 = Fe_3O_4 + \frac{3}{2}S_2 \tag{17-56}$$



$$3FeS_2 + 2O_2 = Fe_3O_4 + 3S_2 \tag{17-57}$$



$$2FeS_2 + \frac{3}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 2S_2 \tag{17-58}$$



$$Fe_2O_3 + \frac{5}{2}O_2 + S_2 = 2FeSO_4 \tag{17-59}$$



$$FeS_2 + 2O_2 = FeSO_4 + \frac{1}{2}S_2 \tag{17-60}$$

以作 200℃、10^5Pa 恒温剖面图为例。

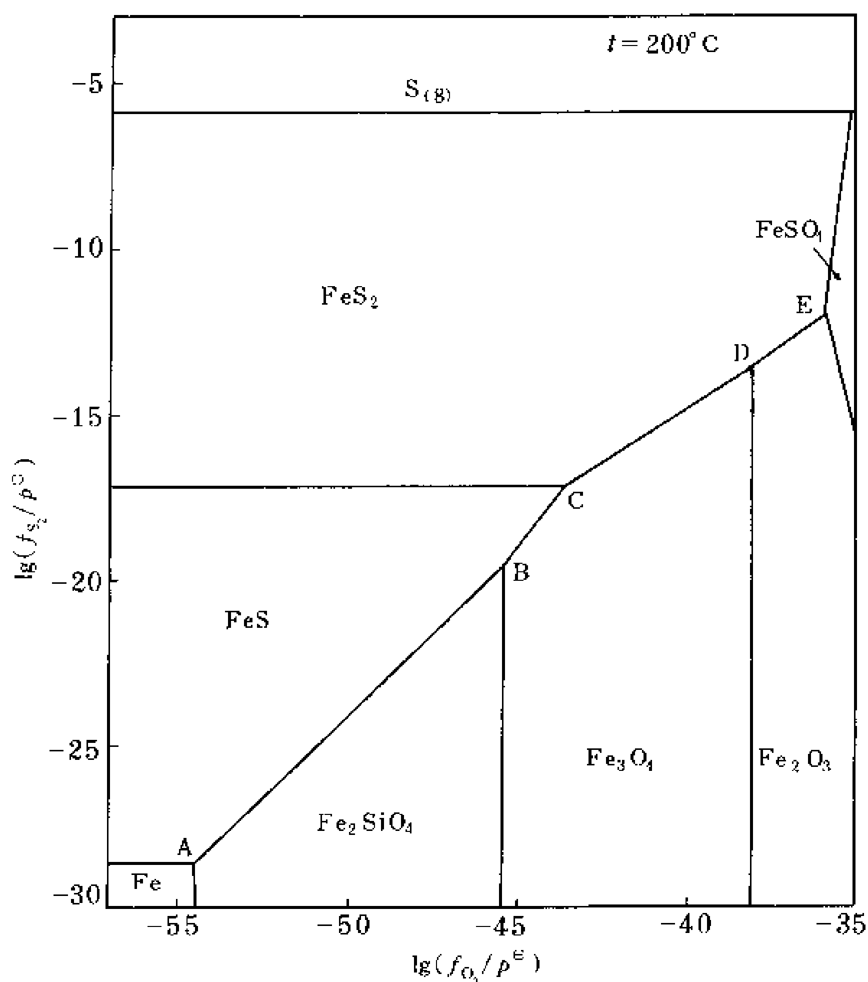


图 17-4　Fe-Si-O_2-S_2 体系的 lg（$f_{O_2}/p^{\ominus}$）-lg（$f_{S_2}/p^{\ominus}$）相图

对反应（17-50），$\lg K_{50} = -\frac{1}{2}\lg(f_{S_2}/p^{\ominus})$，在图 17-4 中为平行于横坐标的一条直线。同理，反应（17-49）和（17-51）也是平行于 $\lg(f_{O_2}/p^{\ominus})$ 轴的直线；反应（17-52）、（17-53）和（17-54）与硫逸度无关，是平行于纵坐标的直线。

对反应（17-55），$\lg K_{55} = \lg(f_{O_2}/p^{\ominus}) - \lg(f_{S_2}/p^{\ominus})$，即 $\lg(f_{O_2}/p^{\ominus}) = \lg K_{55} + \lg(f_{S_2}/p^{\ominus})$，为一斜率为 1 的直线方程，可在图 17-4 中画出。其余反应都可以照此画在图上。由图中可看出，图被一些点、线分割为多个区域。其中的点称为不变点（在我们体系的情况下为三相点），如点 A 为铁、橄榄石和磁黄铁矿共生点，点 B 为橄榄石、磁黄铁矿和磁铁矿共生点等。图中的线为单变反应线。在单变反应线上，两相共存，如点 B 和 C 的连线为磁黄铁矿和磁铁矿的共存线等等。图中被线所分割的区域称为双变区。每个区域为一相稳定区，如黄铁矿、磁黄铁矿、磁铁矿等都有各自的稳定区域。

在计算过程中，假定所有固相的活度都等于 1。自然界有些矿物较纯（如石英、黄铁矿和赤铁矿等），因而这个假定带来的误差不大。但对另外一些矿物如磁黄铁矿和橄榄石等，则须根据其具体的成分，在相应的质量作用定律方程中代入其活度项。

Toulmin 和 Barton（1964）给出了磁黄铁矿生成时硫逸度与其组成的关系式：

$$\lg(f_{S_2}/p^{\ominus}) = (70.03 - 85.83x)(1000/T - 1) + 39.3(1 - 0.9981x)^{0.5} - 11.91 \tag{17-61}$$

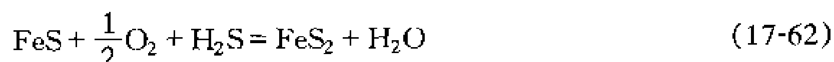
式中，x 为 FeS 在磁铁矿中的摩尔分数。

另一个典型的例子是用磁铁矿-铁尖晶石固溶体（Fe_3O_4-Fe_2TiO_4）和钛铁矿-赤铁矿固溶体（$FeTiO_3$-Fe_2O_3）来确定其生成的氧逸度和温度条件。Spencer 和 Lindsly（1981）给出了由共存的磁铁矿和钛铁矿的成分确定其生成温度和氧逸度的方法，如图 17-5 所示。图中符号 U 后面的数字为磁铁矿中钛尖晶石的摩尔百分数，I 后面的数字为钛铁矿中钛铁矿的摩尔百分数。

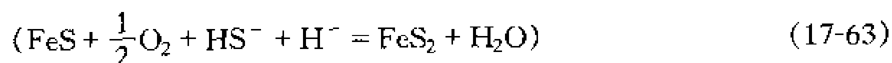
二、Fe-O_2-S_2-H_2O 体系

以此体系说明 $\lg(f_{O_2}/p^{\ominus})$-pH 图（或 E_h-pH 图）的作法。对于该体系，根据第一节介绍的方法，首先作出硫的各溶解类型的优势场，然后考虑各矿物相的相稳定关系。

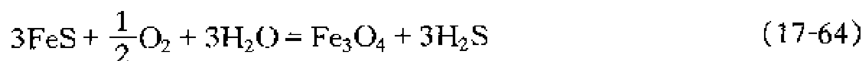
该体系中，在一定的条件下，稳定的矿物有四相（也是矿物地球化学研究中最常见的四种矿物），它们是磁黄铁矿、黄铁矿、磁铁矿和赤铁矿。其平衡关系如下：



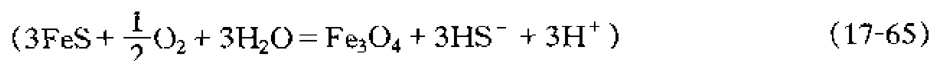
$$FeS + \frac{1}{2}O_2 + H_2S = FeS_2 + H_2O \tag{17-62}$$



$$(FeS + \frac{1}{2}O_2 + HS^- + H^+ = FeS_2 + H_2O) \tag{17-63}$$



$$3FeS + \frac{1}{2}O_2 + 3H_2O = Fe_3O_4 + 3H_2S \tag{17-64}$$



$$(3FeS + \frac{1}{2}O_2 + 3H_2O = Fe_3O_4 + 3HS^- + 3H^+) \tag{17-65}$$



$$3FeS_2 + 6H_2O = Fe_3O_4 + 6H^+ + 6HS^- + O_2 \tag{17-66}$$

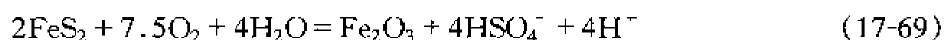
图 17-5　共存磁铁矿和钛铁矿固溶体的温度-氧逸度图



$$(3FeS_2 + 11O_2 + 6H_2O = Fe_3O_4 + 6SO_4^{2-} + 12H^+) \qquad (17\text{-}67)$$



$$2FeS_2 + 7.5O_2 + 4H_2O = Fe_2O_3 + 4SO_4^{2-} + 8H^+ \qquad (17\text{-}68)$$



$$2FeS_2 + 7.5O_2 + 4H_2O = Fe_2O_3 + 4HSO_4^- + 4H^- \qquad (17\text{-}69)$$

反应（17-62）在 H_2S 优势场范围内有下式（在 200℃ 时）：

$$-\lg a_{H_2S} - \frac{1}{2}\lg\ (f_{O_2}/p^\ominus)\ = \lg K \qquad (17\text{-}70)$$

假定溶液中总硫的浓度为 10^{-2} mol/kg，在 H_2S 优势场范围内，并假定 $a_{H_2S} = a_{\Sigma S}$，则 $\lg\ (f_{O_2}/p^\ominus)\ = -47.9$。在靠近 H_2S/HS^- 平衡线附近时，$a_{H_2S} = a_{\Sigma S}$ 的假定将导致出现较

大的误差，此时可根据第一节的方法计算出在一定的总硫条件下的 a_{H_2S}。图 17-6 中的实线即是按此方法计算的，图中的点线则是按 $a_{H_2S}=a_{\Sigma S}$ 的假设计算的，在远离硫的溶解类型平衡线时，他们重合在一起。依照同样的方法可把所有的反应绘制在图 17-6 中。图中点、线和面的意义与图 17-4 的相同。

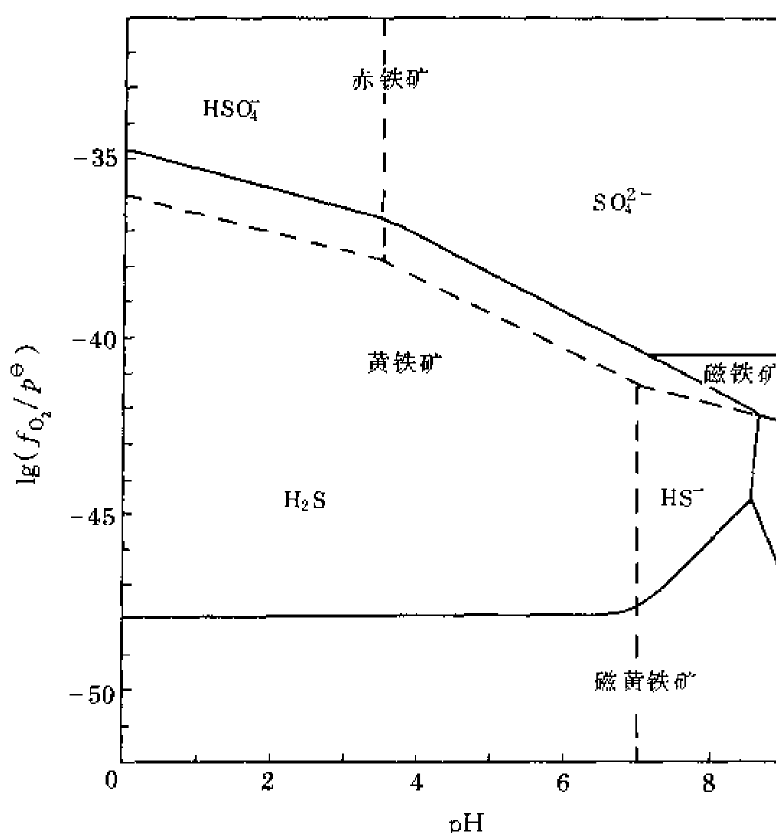


图 17-6　Fe-O_2-S_2 体系的 $\lg f_{O_2}$-pH 相图

E_h 与 $\lg f_{O_2}$ 所代表的物理化学意义是相同的，即都代表了体系中氧化还原的程度，两者可以互换。$\lg f_{O_2}$-pH 图与 E_h-pH 图互换的方法有两种，一种是把反应式（17-62）～（17-69）改写为带有得失电子的氧化-还原反应，如反应（17-62）可写作：



$$FeS + H_2S = FeS_2 + 2H^+ + 2e$$

此时，可按下面的公式计算 E_h-pH 关系：

$$E_h = E_h^{\ominus} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \tag{17-71}$$

式中，n 为反应中得失电子的数目；F 为法拉第常数，$F=96485$J/（V·mol）；R 为气体常数，$R=8.3145$J/（K·mol）；$E_h^{\ominus}$为标准氧化-还原电位，可由反应的自由能计算出（$E_h^{\ominus}=\frac{\Delta G_r^{\ominus}}{nF}$）；［氧化态］为反应氧化状态一侧的活度积；［还原态］为反应还原状态一侧的活度积。如反应（17-62）可写作：

$$E_h = E_h^{\ominus} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{H^+}}{a_{H_2S}}$$

$$= E_h^{\ominus} - \frac{2.303RT}{nF}pH - \frac{2.303RT}{nF}\lg a_{H_2S} \qquad (17\text{-}72)$$

由此可把所有的反应的 E_h-pH 关系计算出来，并绘制成相图。

另一个方法是直接计算 lg（$f_{O_2}/p^{\ominus}$）和 E_h 的关系，因为我们讨论的是含水体系，水总是稳定存在的，因此可利用下面的反应计算两者的关系：



$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e \qquad (17\text{-}73)$$

$$E_h = E_h^{\ominus} + \frac{2.303RT}{nF}\lg\frac{a_{H^+}^4\ (f_{O_2}/p^{\ominus})}{a_{H_2O}^2}$$

$$= E_h^{\ominus} - 4\ (\frac{2.303RT}{nF})\ pH + (\frac{2.303RT}{nF})\ lg\ (f_{O_2}/p^{\ominus})$$

$$(17\text{-}74)$$

E_h 和 lg（$f_{O_2}/p^{\ominus}$）通过此式可直接换算。式中有关的常数列于表 17-9 中。

表 17-9　E_h-lg（$f_{O_2}/p^{\ominus}$）换算所需的常数

温度（K）	298	400	500	600	700	800	900	1000
$E_h^{\ominus}$	1.229	1.160	1.135	1.109	1.082	1.054	1.103	0.998
2.303RT	0.0592	0.0794	0.0992	0.119	0.139	0.159	0.179	0.198

三、Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O 体系

这是矿床地球化学研究中常见的一个体系。下面以该体系为例说明活度-活度图的作法。首先列出该体系中主要的矿物（式中 i = Na 或 K）：

钾长石（K-Feldspar）	$KAlSiO_8$	i/Al = 1.0
钾白云母（K-Mica）	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	0.3
高岭石（Kaolinite）	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	0.0
钠蒙托石（Montmorillonite）	$Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.66}O_{10}(OH)_2$	0.14
钠长石（Na-Feldspar）	$NaAlSi_3O_8$	1.0

显然，在 SiO_2 饱和的溶液中，矿物出现的顺序与溶液的组成有关，钾长石在 K^+ 最富的溶液中出现，高岭石在最贫 K^+ 的溶液中出现。含钠的矿物情况相似。按照这个顺序写出各矿物间的反应：



$$3KAlSi_3O_8 + 2H^+ = KAl_3Si_3O_4(OH)_2 + 6SiO_2 + 2K^+ \qquad (17\text{-}75)$$



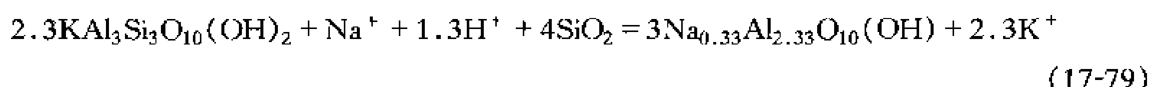
$$2KAl_3Si_3O_{10}(OH) + 3H_2O + 2H^+ = 3Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ \qquad (17\text{-}76)$$



$$7NaAlSi_3O_8 + 6H^+ = 3Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.66}O_{10}(OH)_2 + 6Na^+ + 10SiO_2 \qquad (17\text{-}77)$$



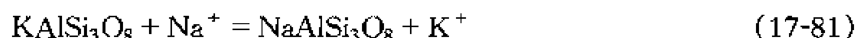
$$6Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.66}O_{10}(OH) + 2H^+ + 7H_2O = 7Al_2Si_2O_5(OH) + 2Na^+ + 8SiO_2 \qquad (17\text{-}78)$$



$$2.3KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + Na^+ + 1.3H^+ + 4SiO_2 = 3Na_{0.33}Al_{2.33}O_{10}(OH) + 2.3K^+ \tag{17-79}$$



$$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 3Na^+ + 6SiO_2 = 3NaAlSi_3O_8 + K^+ + 2H^+ \tag{17-80}$$



$$KAlSi_3O_8 + Na^+ = NaAlSi_3O_8 + K^+ \tag{17-81}$$

由反应式（17-75）写出：

$$\lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} = \frac{1}{2}\lg K$$

即钾长石与白云母的转变由溶液中 K^+ 的活度与 H^+ 活度的比值所决定，在图中表现为一条直线（图 17-8）。反应（17-76）、（17-77）和（17-78）与反应（17-75）相似。对反应（17-79）有：

$$K = a_{K^+}^{2.3} / (a_{Na^+} \cdot a_{H^+}^{1.3})$$

$$\lg K = 2.3\lg(a_{K^+}/a_{H^+}) - \lg(a_{Na^+}/a_{H^+}) \tag{17-82}$$

由此可知白云母和钠蒙托石的相界线是斜率为 2.3 的直线（图 17-7）。同样，可在图 17-7 中作出白云母和钠长石、钾长石和钠长石的相界线。

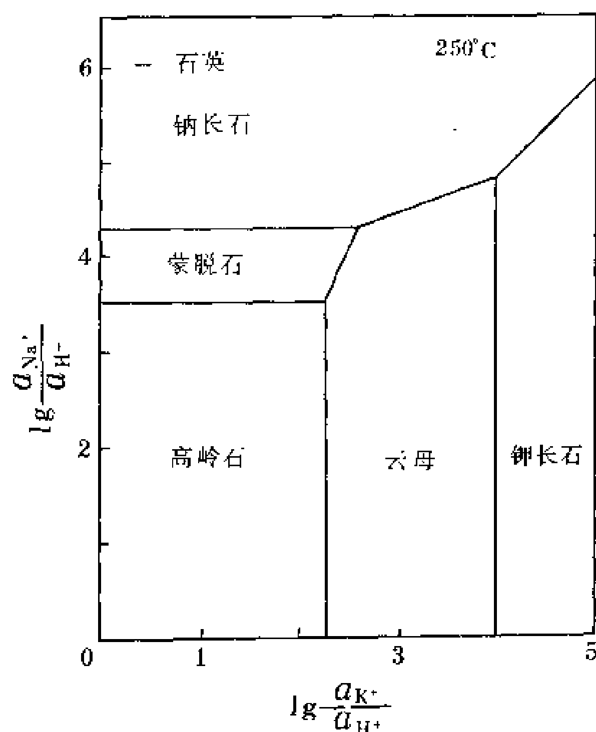


图 17-7　Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O 体系的活度相图

四、固相反应

以硬玉（Jd）+石英（Q）生成钠长石（Ab）的反应为例：



$$\underset{\text{Jd}}{NaAlSi_2O_6} + \underset{\text{Q}}{SiO_2} = \underset{\text{Ab}}{NaAlSi_3O_8} \tag{17-83}$$

该反应的反应自由能为产物的自由能与反应物自由能的差，当反应达到平衡时，反应自由能等于0。反应自由能表达式如下：

$$\begin{aligned}\Delta G_r(T,p) &= \Delta G^{\ominus}_{Ab}(T,p) - \Delta G^{\ominus}_{Q}(T,p) - \Delta G^{\ominus}_{Jd}(T,p) \\ &= \Delta H^{\ominus}_r(298, 10^5\text{Pa}) - T_{eq}\Delta S^{\ominus}_r(298, 10^5\text{Pa}) + \int_{298}^{T}\Delta C_p \mathrm{d}T \\ &\quad - T\int_{298}^{T}\Delta C_p \mathrm{d}\ln T + \Delta V^{\ominus}_s(p - p^{\ominus})\end{aligned} \tag{17-84}$$

式中：$\Delta H^{\ominus}_r = \Delta H^{\ominus}_{Ab} - \Delta H^{\ominus}_{Q} - \Delta H^{\ominus}_{Jd}$

$\Delta S^{\ominus}_r = S^{\ominus}_{Ab} - S^{\ominus}_{Q} - \Delta S^{\ominus}_{Jd}$

$\Delta C_p = C_p(\text{Ab}) - C_p(\text{Q}) - C_p(\text{Jd}) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$

把有关矿物的热力学数据代入上式，可解出硬玉+石英单变反应平衡时的 p-T 条件（图17-8）。

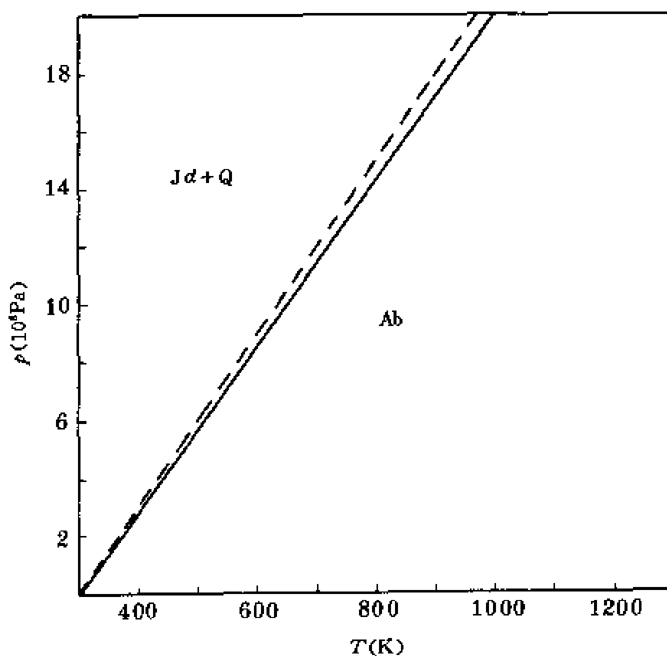


图 17-8　Jd+Q=Ab 反应的单变线

一般说来，解上述方程须由计算机来完成。在温度和压力不是太高的情况下，作为一种近似，可假定 $\Delta C_p = 0$，这样方程（17-84）在平衡条件下可写为：

$$\Delta G_r(T, p) \approx \Delta H^{\ominus}_r(298, 10^5\text{Pa}) - T_{eq}\Delta S^{\ominus}_r(298, 10^5\text{Pa}) + \Delta V^{\ominus}_s(p_{eq} - p^{\ominus}) = 0 \tag{17-85}$$

由此可推导出：

$$p_{eq} = T_{eq}\left(\frac{\Delta S_r^{\ominus}\ (298,\ 10^5\text{Pa})}{\Delta V_r^{\ominus}}\right) - \left\{\left(\frac{\Delta H_r^{\ominus}\ (298,\ 10^5\text{Pa})}{\Delta V_r^{\ominus}}\right) + p^{\ominus}\right\} \qquad (17\text{-}86)$$

这样就比较容易地计算出平衡时的 p、T 条件，如图 17-8 所示，实线是按方程（17-84）计算的结果，虚线是假定 $\Delta C_p = 0$ 时计算的结果。

第四节　水-岩石相互作用的热力学模型

在不可逆过程热力学和化学动力学的基础上，建立一组微分方程，用计算机模拟水/岩相互作用时的成矿作用过程，以深入了解成矿作用过程发生的条件和机理。目前得到广泛应用的模型是 Helgeson 等人（1969、1970）建立的模型。

该模型假定，当成矿溶液进入到一个新的地质环境时，可将溶液与围岩一起作为一个体系考虑。由于溶液的加人，使原来的平衡破坏，发生化学反应，使围岩溶解，生成新的矿物，引起质量转移，直到建立新的平衡。整个过程造成的组成变化及质量转移是其反应路径的函数，这一过程的每一瞬间（在数学上称为微分过程）定义为“部分平衡”。这种平衡满足下述条件：①溶液内部的各种离子和配合离子之间达到化学平衡，发生连续的化学反应；②当溶液中某些组分的活度积超过有关矿物的活度积常数时，该种矿物将从溶液中沉淀出来，沉淀出来的矿物与溶液达到平衡；③溶液与原始围岩之间是不平衡的，发生连续的化学反应，直到组成围岩的所有矿物与溶液达到化学平衡，整个体系也达到一个新的平衡状态。下面推导一组微分方程。

任一化学反应可写成：

$$\sum_i C_{i,j} I_i = 0 \qquad (17-87)$$

其中：i 为参加反应物种的标号；j 为反应标号；$C_{i,j}$ 为第 j 反应中第 i 物质的化学计量反应系数，反应物定义为负，产物定义为正；I_i 为物种 i 的离子强度。

根据质量作用定律：

$$\prod a_i^{C_{i,j}} = K_j \qquad (17-88)$$

$$\prod (m_i^{C_{i,j}} \cdot \gamma_i^{C_{i,j}}) = K_j \qquad (17-89)$$

式中，a_i 对溶液中的溶解类型而言，它与 m_i 和 γ_i 分别为第 i 物种的活度、摩尔浓度和活度系数；对固相矿物而言，m_i 为质量摩尔浓度（mol/kg）。

取对数：

$$\sum C_{i,j} \lg(m_i/m^{\ominus}) + \sum C_{i,j} \lg\gamma_i = \lg K_j \qquad (17-90)$$

定义 ξ 为反应进度，即反应进行的时间。当体系中各反应的真实速度已知时，ξ 即为时间坐标；当体系中各反应的真实速度不知道时，ξ 为反应进行到什么程度的相对概念，一般取 0 到 1。

把上式对 ξ 微分得：

$$\sum_i C_{i,j} \frac{\mathrm{d}\lg(m_i/m^{\ominus})}{\mathrm{d}\xi} + \sum C_{i,j} \frac{\mathrm{d}\lg\gamma_i}{\mathrm{d}\xi} = \frac{\mathrm{d}\lg K_j}{\mathrm{d}\xi} \qquad (17-91)$$

在恒温恒压条件下，$\frac{\mathrm{d}\lg K_j}{\mathrm{d}\xi} = 0$，并假定 $\frac{\mathrm{d}\lg\gamma_i}{\mathrm{d}\xi} = 0$，则有：

$$\sum C_{i,j}\frac{\mathrm{dlg}(m_i/m^{\ominus})}{\mathrm{d}\xi}=0 \qquad (17-92)$$

也就是：

$$\sum C_{i,j}\frac{\mathrm{d}m_i}{\mathrm{d}\xi}/m_i=0 \qquad (17-93)$$

这样，得到一组描述体系内化学反应进度的微分方程。

体系还应遵守质量守恒原则（即物质不灭定律），在封闭体系中，某元素 e 的总量是不变的（对开放体系只须加入进入量和流出量两项即可）。即有：

$$\sum V_{i,e}\cdot\frac{\mathrm{d}(m_i/m^{\ominus})}{\mathrm{d}\xi}-E_i=0 \qquad (17-94)$$

式中，$m_i/m^{\ominus}$为溶液中第 i 种溶解类型的质量摩尔浓度，$V_{i,e}$为第 e 种元素在第 i 种溶解类型中占的份额，E_i 表示围岩提供第 e 种元素的数量。

$$E_i=\sum_k x_k\cdot V_{k,e} \qquad (17-95)$$

式中，$V_{k,e}$为围岩中第k 种矿物分子式中第e 种元素所占的份额，x_k 为第k 种矿物在围岩中的摩尔分数（如已知矿物真实溶解速率，则可用溶解速率代替）。

最后一个条件是溶液的电中性约束：

$$\sum b_i\frac{\mathrm{d}(m_i/m^{\ominus})}{\mathrm{d}\xi}=0 \qquad (17-96)$$

式中，b_i 为第i 种溶解类型所带的电荷数。

在给定初值条件（即已知成矿溶液的组成 $m_i/m_i^{\ominus}$和围岩的矿物组成）时，可利用上述方程组解出溶液中的 m_i，求出围岩矿物的溶解和新矿物的生成与 ξ 的关系，建立成矿作用的模型。

图 17-9 作为一个例子是成矿溶液的初始组成为表 17-10 所列的值和成矿围岩的组成为表 17-11 所列值时，反应进行的情况（张哲儒等，1985）。

表 17-10　成矿溶液初始组成的一个例子

成矿溶液初始组成（mol/kg，300℃）												
ΣAl^{3+}	ΣCa^{2+}	ΣCl^-	ΣFe^{2+}	H^+	ΣH_4SiO_4	ΣK^+	ΣMg^+	ΣNa^+	ΣPO_4^{3-}	ΣCO_3^{2-}	ΣS^{2-}	ΣSO_4^{2-}
10^{-4}	10^{-5}	1.32	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	0.5	10^{-2}	1	10^{-3}	10^{-1}	10^{-4}	10^{-2}

表 17-11　成矿围岩矿物组成的一个例子（砂页岩）

矿物名称	石　英	高岭石	白云石	赤铁矿	白云母
分子式	SiO_2	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	$CaMg(CO_3)_2$	Fe_2O_3	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$
摩尔分数	0.55	0.21	0.12	0.07	0.05

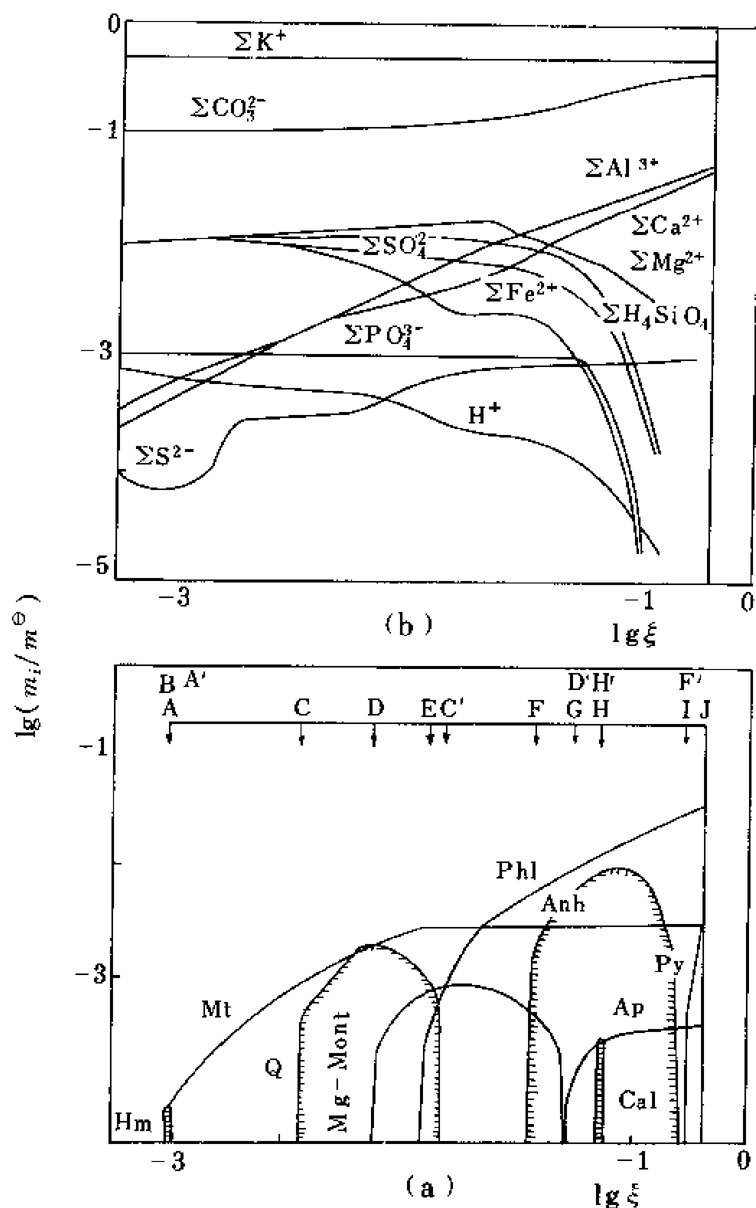


图 17-9　生成矿物和溶液组成（文中例子）与反应速度的关系

Hm—赤铁矿；Mt—磁铁矿；Mg-mont—镁蒙脱石；Phl—金云母；Anh—硬石膏；Ap—羟磷灰石；Cal—方解石；Q—石英；Py—黄铁矿

由图 17-9 中可看出，当成矿溶液与围岩发生反应时，开始只生成一点赤铁矿，然后是较大量的磁铁矿；伴随着磁铁矿的生成，石英、蒙脱石、金云母、硬石膏、磷灰石、方解石和黄铁矿等矿物生成，在地质上，表现为围岩蚀变。随着这些矿物的生成，溶液的成分也发生变化，溶液的 pH 值由开始时为 3 变为结束时接近于 5，溶液中铁的浓度也大幅度下降。

由这一例子可看出，根据具体矿床的情况，详细设计多种反应，可模拟矿床形成的全过程，确定成矿的物理化学条件和机制，为矿床的寻找提供理论依据。近年来已建立各种

成矿作用的热力学和动力学模型。

第五节　矿物固溶体

在前面几节讨论中，都假定每个面相的活度等于1，即均为纯固相。实际上，自然界产出的矿物大都不是很纯净的，其中很多是以固体溶液，即面溶体的形式存在的。因此，在进行热力学计算时，须要知道由矿物的组分表达其活度的方法，及由端员组分的热力学常数计算固溶体热力学性质的方法。

矿物一定结晶构造位置上发生离子的互相置换时便形成固溶体，这种置换不改变整个晶体的结构、对称性等，但微观结构上如结点的形状、大小可能随成分的变化而改变。如自然界辉石就是由多种成分组成的面溶体，其主要成分可近似表达为 $(Ca, Fe, Mg)^{M_2}(Fe, Mg)^{M_1}Si_2^TO_6$（当然还有其他成分，如Na、Cl等，这里不重点讨论）。在八面体 M_1 位置上，有 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的互相置换，在八面体 M_2 位置上，有 Ca^{2+}、Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子的互相置换。当辉石中Ca的含量较低时，辉石具斜方晶系的结构，面当Ca的含量较高时，辉石具单斜晶系结构，形成两个不同相的系列的固溶体。Ca、Mg、Fe含量在一定的范围内改变时，晶体的结构不发生改变，但微观上会有些变化，如随着Fe/Mg比值的增加，M_1 八面体将变得更规则，面 M_2 八面体将变得更歪曲一些。面溶体可分为连续固溶体和不连续面溶体，上例中的辉石即是不连续固溶体。当成分改变时，不连续固溶体不能连续地形成单一相的面溶体，而会发生相的改变。另一种是当成分改变时，可形成连续的固溶体，其晶体结构不变，如斜长石，在700℃以上即为连续固溶体。

面溶体的组成常用端员组分的摩尔分数表示：

$$x_i = n_i / \sum n_i \tag{17-97}$$

x_i 为端员组分i的摩尔分数，n_i 为组分i的物质的量，即其摩尔数。

一、面溶体的热力学关系式

组成为 A_xB_{1-x} 的面溶体在标准状态下的总自由能可写为：

$$G^{\ominus}T\ (A_xB_{1-x}) = xG_T^{\ominus}\ (A) + (1-x)\ G_T^{\ominus}\ (B) + \Delta G_{mix}^{\ominus} \tag{17-98}$$

即面溶体总自由能不等于两端员组成自由能之和，由于混合及离子间的相互作用会增加一项混合自由能 $\Delta G_{mix}^{\ominus}$。按一般的热力学关系式，混合自由能也可写成：

$$\Delta G_{mix}^{\ominus} = \Delta H_{mix}^{\ominus} + T\Delta S_{mix}^{\ominus} \tag{17-99}$$

其中，$\Delta H_{mix}^{\ominus}$ 为混合焓，$\Delta S_{mix}^{\ominus}$ 为混合熵。

混合自由能由两部分组成，即端员A对混合自由能的贡献和端员B对混合自由能的贡献，称为偏摩尔混合自由能：

$$\Delta G_{mix}^{\ominus} = \Delta\mu_{mix}^{\ominus} = x\Delta\mu^{\ominus}\ (A) + (1-x)\ \Delta\mu^{\ominus}\ (B)$$

由此，固溶体中端员组分的自由能可写为：

$$\mu_T\ (A) = \mu_T^{\ominus}\ (A) + \Delta\mu^{\ominus}\ (A) \tag{17-100}$$

$$\mu_T(B) = \mu_T^{\ominus}(B) + \Delta\mu^{\ominus}(B) \tag{17-101}$$

固溶体总自由能则可写成：

$$\Delta G_T^{\ominus}(A_xB_{1-x}) = x\mu_T^{\ominus}(A) + (1-x)\mu^{\ominus}(B) + x\Delta\mu^{\ominus}(A) + (1-x)\Delta\mu^{\ominus}(B) \tag{17-102}$$

端员组分 A 和 B 在固溶体中的活度定义为：

$$RT\ln a(A) = \Delta\mu_T(A) \tag{17-103}$$

$$RT\ln a(B) = \Delta\mu_T(B) \tag{17-104}$$

下面的任务就是找到组成与活度的关系。

二、理想固溶体模型

理想固溶体定义为：固溶体的混合焓为零，混合熵只是由于理想混合引起的，混合体积等于端员组成体积的简单和。

$$\Delta H_{mix}^{\ominus} = 0 \tag{17-105}$$

$$\Delta V_{mix} = 0 \quad (V_T = xV(A) + (1-x)V(B)) \tag{17-106}$$

这就要求组成固溶体两个端员的晶体结构相同，且与固溶体结构相同，各种离子在晶体内部结点位置上互换时，不同离子间的相互作用与相同离子间的相互作用相同，不引起原子能级或分子能态或体系总体积的变化。

此时混合熵由下式表达：

$$\Delta S_{mix}^{\ominus} = -nR(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B) \quad (x_B = 1 - x_A) \tag{17-107}$$

根据上面关于自由能的表达式，混合自由能可写为：

$$\Delta G_{mix}^{\ominus} = \Delta H_{mix}^{\ominus} - T\Delta S_{mix}^{\ominus} = nRT(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B) \tag{17-108}$$

式中，n 为单位分子式中的位置的数目，R 为摩尔气体常数。

由此可得到各端员组分的偏摩尔混合自由能：

$$\Delta\mu_T(A) = nRTx_A\ln x_A \tag{17-109}$$

$$\Delta\mu_T(B) = nRTx_B\ln x_B \tag{17-110}$$

根据活度的定义有：

$$a(A) = (x_A)^n \tag{17-111}$$

$$a(B) = (x_B)^n \tag{17-112}$$

举例如下。

例 1．橄榄石面溶体 $(FeMg)_2SiO_4$

其中铁橄榄石的活度为：

$$a_{Fe_2SiO_4} = x_{Fe_2SiO_4}^2$$

镁橄榄石的活度为：

$$a_{Mg_2SiO_4} = x^2_{Mg_2SiO_4}$$

例 2. 石榴子石固溶体 $(Mg, Fe^{2+}, Ca, Mn)_3(Al, Cr, Fe^{3+})_2Si_3O_{12}$
其中镁铝榴子石的活度为：

$$a_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}} = x^3 (x')^2$$

式中：

$$x = Mg/(Mg + Fe^{2+} + Ca + Mn)$$

$$x' = Al/(Al + Cr + Fe^{3+})$$

这种表达方式也可以写成别的形式。如例 1 中的橄榄石固溶体的分子式可改写为 $(Fe, Mg)Si_{0.5}O_2$，此时活度组成表达式将变得简单一些：

$$a_{FeSi_{0.5}O_2} = x_{FeSi_{0.5}O_2}$$

$$a_{MgSi_{0.5}O_2} = x_{MgSi_{0.5}O_2}$$

此种写法与前面的写法，在本质上是一样的，但在处理上及计算过程中会带来一系列的方便。只是要注意前后的一致性，两种写法的结果是相同的。

理想溶液模型是一种很有用的模型，它提供了一个基本的参考状态。但实际上只有少数矿物可近似于此模型，因而不能广泛应用。

三、正规溶液模型

实际的矿物多是非理想混合物。为书写简化，上述理想模型经适当的变换，大都可写成 $a_i = x_i$（即令 $n=1$）。在非理想混合时，可写成 $a_i = \gamma_i x_i$，γ_i 为活度系数。因此，在非理想混合时，固溶体的总自由能可写成：

$$G^{\ominus}_T(A_xB_{1-x}) = x_A\mu^{\ominus}_T(A) + x_ART\ln x_A + x_ART\ln\gamma_A + x_B\mu^{\ominus}_T(B) + x_BRT\ln x_B + x_BRT\ln\gamma_B \qquad (17\text{-}113)$$

式中，$x_ART\ln x_A + x_BRT\ln x_B$ 为理想混合自由能；$x_ART\ln\gamma_A + x_BRT\ln\gamma_B$ 为超额自由能（也称过剩自由能），这一部分能量体现了真实混合与理想混合性质之差。

对于非理想混合，最常用的模型就是正规溶液模型。正规溶液模型是这样定义的：固溶体混合热不等于零，但混合熵是理想的，即非理想性质全部是由混合热引起的。这一模型最早由 Guggenheim（1937）提出，用一个多项式表达超额自由能，后来经过不断改进得到了广泛应用。这一模型有多种近似表达方法，其中目前最广泛应用的是 Margules 表达式（也称为次正规溶液模型）。该模型的表达式如下：

$$\Delta G^{ex} = (\omega^G_{12}x_2 + \omega^G_{21}x_1)x_1x_2 \qquad (1=A,\ 2=B) \qquad (17\text{-}114)$$

式中，ΔG^{ex}为固溶体的超额自由能，ω^G_{12}和 ω^G_{21} 称为 Margules 参数（或称为能量参数、交换能、固溶体参数等）。

根据前面活度系数与超额自由能的关系式可推导出活度系数与组成的关系：

$$RT\ln\gamma_1 = [\omega^G_{12} + 2(\omega^G_{21} - \omega^G_{12})x_1]x_2^2 \qquad (17\text{-}115)$$

$$RT\ln\gamma_2 = [\omega_{21}^G + 2(\omega_{12}^G - \omega_{21}^G)x_2]x_1^2 \tag{17-116}$$

ω_{12}^G和ω_{21}^G一般也简写为ω_1和ω_2。如果$\omega_1 = \omega_2$，则固溶体是对称的；如$\omega_1 \neq \omega_2$，则固溶体是不对称的。当$\omega_1 = \omega_2 = \omega$时，则上述表达式可简化为：

$$\Delta G^{ex} = \omega x_1 x_2$$

$$RT\ln\gamma_1 = \omega x_2^2 \tag{17-117}$$

$$RT\ln\gamma_2 = \omega x_1^2 \tag{17-118}$$

固溶体参数ω一般还是温度和压力的函数，即：

$$\omega^G = \omega^H - T\omega^S + \omega^V p$$

虽然，近年来固溶体的理论有了很大的发展，很多种新的固溶体模型不断出现，但上述的模型和表达式仍然是最基本最常用的。上述表达式是对二元固溶体写出的，很容易推广到多元固溶体。

附表　反应的平衡常数①

反　应	lgK					
	25℃	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃
1. $HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$	-1.95	-3.0	-3.37	-4.51	-5.29	-6.1
2. $NaSO_4^- = SO_4^{2-} + Na^+$	-1.0	-1.4	-1.7	-2.1	-2.45	(-2.8)
3. $KSO_4^- = SO_4^{2-} + K^+$	-0.84	-1.30	-1.60	-1.94	2.30	(-2.65)
4. $H_2S = HS^- + H^+$	-6.98	-6.49	-6.63	-7.00	-7.55	-8.17
5. $HS^- = S^{2-} + H^+$	-12.91	-11.45	-11.15	-11.10	-11.3	-11.7 (Giordano 和 Barnes,
6. $SO_4^{2-} + 2H^+ = H_2S + 2O_2$	-125.59	-94.3	-76.31	-67.11	-57.21	48.55 1981; Helgeson, 1969)
7. $CO_{2(g)} + H_2O = H_2CO_3$	-1.45	-1.99	-2.10	-2.09	-1.99	
8. $H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$	-6.37	-6.42	-6.76	-7.23	-7.73	-8.86
9. $HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$	10.33	-10.16	-10.33	-10.73	-11.24	-11.83
10. $C_{(graph.)} + O_2 = CO_2$	69.09	56.19	48.76	43.62	39.40	35.98
11. $HF_2^- = F^- + HF$		-0.68	0.79	0.90	-0.95	-1.01 (Наумов, 1971)
12. $HF = H^+ + F^-$	-3.18	-3.84	-4.33	-4.86	-5.40	-5.95
13. $CaCO_{3(s)} = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-8.36	-9.33	-10.28	-11.37	-12.60	
14. $CaSO_{4(s)} = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$		-5.63	-6.35	-7.18	-8.12	-9.05 (Helgeson, 1969)
15. $BaSO_{4(s)} = Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	-9.74	-9.29	-9.62	-10.32	-11.01	
16. $CH_{4(aq.)} + 2O_2 = H_2CO_3 + H_2O$		113.0	98.34	86.87	77.52	(Ohmoto, 1972)
17. $S_{2(g)} + 2H_2O = O_2 + 2HS^- + 2H^+$	-73.42	-59.53	-53.53	-48.97	-45.3	(Helgeson, 1969)
18. $FeS_2 + 2H^+ + Cl^- + H_2O = FeCl^+ + 2H_2S + \frac{1}{2}O_2$				-24.77	-19.47	-14.88 (Crerar 等, 1978)
19. $2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 = 3Fe_2O_3$		26.02	22.07	18.95	16.44	14.35
20. $FeS + \frac{1}{2}O_2 + HS^- + H^+ = FeS_2 + H_2O$		42.27	36.97	32.98	29.68	(Наумов, 1971)
21. $3FeS + \frac{1}{2}O_2 + 3H_2O = Fe_3O_4 + 3HS^- + 3H^+$		-7.22	-8.43	-9.85	-11.05	
22. $5CuFeS_2 + O_2 + 2HS^- + 2H^+ = Cu_5FeS_4 + 4FeS_2 + 2H_2O$		77.72	67.64	60.10	53.80	(Schneeberg, 1973)
23. $H_2O = H^+ + OH^-$	-14.0	-12.27	-11.64	-11.30	-11.20	11.03
24. $HCl = H^+ + Cl^-$	6.74	2.90	1.23	0.06	0.67	-1.24 (Helgeson, 1974)
25. $NaCl = Na^+ + Cl^-$	1.95	1.47	0.97	0.42	-0.15	-0.82
26. $PbS + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2S$	-8.17	-5.95	-4.84	-4.03	-2.95	-2.3 (Наумов, 1971)

续表

反　应	lgK						
	25℃	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃	
27. $Pb^{2+} + Cl^- = PbCl^+$	1.41	1.67	2.09	2.55	3.18	3.89	(Seward, 1984)
28. $Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2$	1.97	2.62	3.18	4.00	4.98	6.26	
29. $Pb^{2+} + 3Cl^- = PbCl_3^-$	1.66	2.21	2.84	3.81	5.03	6.76	
30. $Pb^{2+} + 4Cl^- = PbCl_4^{2-}$	1.46	1.93	2.36	(1.0)	(1.0)	(1.0)	
31. $PbS + H_2S + HS^- = Pb(HS)_3^-$	−5.62	−5.49	−5.35	(−5.2)	(−5.1)	−5.0	(Giordano 和 Barnes, 1981)
32. $PbS + H_2S = Pb(HS)_2$	−7.6	−4.97	(−4.88)	−4.78	−4.49	(−4.2)	
33. $PbS + 2H_2S = PbS(H_2S)_2$	(−7.8)	(−5.1)	(−4.99)	−4.88	−4.64	−4.40	
34. $Na^+ + PbCl_4^{2-} = NaPbCl_4^-$	−0.14	(−0.14)		(−0.14)			(Sillen 和 Martell, 1964, 1971; Smith 和 Martell, 1976)
35. $Na^+ + PbCl_3^- = NaPbCl_3$	−1.05	(−1.05)		(−1.05)			
36. $Pb^{2+} + NH_3 = PbNH_3^{2+}$	(4.0)	(4.0)		(4.0)			
37. $Pb^{2+} + Br^- = PbBr^+$	1.11			(1.11)			
38. $Pb^{2+} + 2Br^- = PbBr_2$	1.43			(1.43)			
39. $Pb^{2+} + S_2O_3^{2-} = PbS_2O_3$	2.43			(2.43)			
40. $Pb^{2+} + 2S_2O_3^{2-} = Pb(S_2O_3)_2^{2-}$	4.86			(4.86)			
41. $Pb^{2+} + 3S_2O_3^{2-} = Pb(S_2O_3)_3^{4-}$	6.20			(6.20)			
42. $Pb^{2+} + 4S_2O_3^{2-} = Pb(S_2O_3)_4^{6-}$	6.20			(6.20)			
43. $Pb^{2+} + 2HCO_3^- = Pb(HCO_3)_2$	(4.77)			(4.77)			
44. $Pb^{2+} + CO_3^{2-} = PbCO_3$	6.8			(6.8)			
45. $Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$	2.62			(2.62)			
46. $Pb^{2+} + C_7H_5O_3^- = PbC_7H_5O_3^+$	(14.0)			(14.0)			
47. $Pb^{2+} + C_6O_7H_6^{2-} = PbC_6O_7H_6$	4.34			(4.34)			
48. $Pb^{2+} + C_2O_4^{2-} = PbC_2O_4$	4.91			(4.91)			
49. $Pb^{2+} + C_2H_3O_2^- = PbC_2H_3O_2^+$	2.33			(2.33)			
50. $ZnS + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2S$	−4.80	−4.17	−3.80	−3.46	−3.09	−2.60	(Bourcier, 1983)
51. $Zn^{2+} + Cl^- = ZnCl^+$	0.46	1.19	2.06	3.14	4.35	5.65	
52. $Zn^{2+} + 2Cl^- = ZnCl_2$	0.48	1.89	3.02	4.27	5.64	7.22	
53. $Zn^{2+} + 3Cl^- = ZnCl_3^-$	0.33	2.34	3.76	5.12	6.68	8.10	
54. $Zn^{2+} + 4Cl^- = ZnCl_4^{2-}$	0.11	1.36	2.74	4.35	6.03	7.44	
55. $ZnS + H_2S + HS^- = Zn(HS)_3^-$	(−4.4)	−2.95	(−2.91)	−2.86	(−2.75)	−2.64	
56. $ZnS + 2H_2S = ZnS(H_2S)_2$	(−6.16)	−4.85	−4.71	−4.56	−4.18	−3.79	
57. $ZnS + H_2S + 2HS^- = Zn(HS)^{2-}$	(−6.06)	−4.2	−3.78	−3.36	−3.1	−2.84	
58. $ZnS + H_2O = Zn(HS)(OH)$	−8.28	−6.22	−5.95	−5.68	−5.53	−5.11	
59. $Zn^{2+} + H_2O = ZnOH^+ + H^+$	−8.96	−6.99	−6.06	−5.33	−4.74	−4.25	

反 应	lgK					
	25℃	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃
60. $Zn^{2+} + NH_3 = ZnNH_3^{2+}$	2.14			(2.14)		(Högfeldt, 1982)
61. $Zn^{2+} + S_2O_3^{2-} = ZnS_2O_3$	0.96			(0.96)		(Högfeldt, 1982)
62. $Zn^{2+} + 2S_2O_3^{2-} = Zn(S_2O_3)_2^{2-}$	1.94			(1.94)		(Högfeldt, 1982)
63. $Zn^{2+} + 3S_2O_3^{2-} = Zn(S_2O_3)_3^{4-}$	3.30			(3.30)		(Högfeldt, 1982)
64. $Zn^{2+} + CO_3^{2-} = ZnCO_3$		10.88	11.77	12.90	14.18	15.22 (Bourcler, 1983)
65. $Zn^{2+} + HCO_3^- = ZnHCO_3^+$	1.42	1.82	2.20	2.71	3.41	4.55 (Bourcler, 1983)
66. $Zn^{2+} + SO_4^{2-} = ZnSO_4$		3.2	3.8	4.6		(Högfeldt, 1982)
67. $H_2WO_4 = H^+ + HWO_4^-$	−2.19	−2.93	−3.62	−4.41	−5.27	−6.19 (Horner, 1979)
68. $HWO_4^- = H^+ + WO_4^{2-}$	−3.79	−4.66	−5.36	−6.13	−6.94	−7.78 (Robie 等, 1979)
69. $CaWO_4 = Ca^{2+} + WO_4^{2-}$	−11.92	−11.10	−11.62	−12.14	−13.07	−14.0 (Robie 等, 1979)
70. $WO_3F^- + H_2O = WO_4^{2-} + F^- + 2H^+$	−13.7	−12.8	−13.1	−13.3	−14.2	−15.1 万嘉敏[①]
71. $WO_2F_4^{2-} + 2H_2O = WO_4^{2-} + 4F^- + 4H^+$	−23.2	−23.1	−24.8	−26.5	−30.0	−33.5 万嘉敏[①]
72. $CaF_2 = Ca^{2+} + 2F^-$	−10.09	−10.87	−11.33	−11.79	−12.65	−13.5 (Наумов, 1971)
73. $CaWO_4 + 2F^- = CaF_2 + WO_4^{2-}$	−0.83	−0.23	−0.29	−0.35	−0.43	−0.50 (Наумов, 1971)
74. $CaWO_4 + CO_3^{2-} = CaCO_3 + WO_4^{2-}$	−3.56	−1.77	−1.27	−0.77	−0.34	+0.1 (Наумов, 1971)
75. $CaWO_4 + SiO_2 + S_2 = CaSiO_3 + WS_2 + \frac{3}{2}O_2$	−98.38					(Robie 等, 1979)
76. $CaMoO_4 + SiO_2 + S_2 = CaSiO_4 + MnS_2 + \frac{3}{2}O_2$	−70.04					(Robie 等, 1979)
	175℃	200℃	225℃	250℃	275℃	300℃
77. $Au + \frac{3}{4}O_2 + 3H^+ = Au^{3+} + \frac{3}{2}H_2O$	−12.47	−12.35	−12.26	−12.17	−12.10	−12.02
78. $Au + \frac{1}{4}O_2 + H^+ = Au^+ + \frac{1}{2}H_2O$	−4.56	−4.17	−3.85	−3.52	−3.25	−2.97
79. $Au^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ = Au^{3+} + H_2O$	−7.91	−8.18	−8.41	−8.65	−8.85	−9.05
80. $2Au + 2H_2S + \frac{1}{2}O_2 = 2AuS^- + 2H^+ + H_2O$	1.66	−0.33	−2.41	−4.43	−6.33	−8.18
81. $Au + 2H_2S + \frac{1}{4}O_2 = Au(HS)_2^- + H^+ + \frac{1}{2}H_2O$	5.38	4.08	2.92	1.80	0.99	0.22

续表

反　应	lgK					
	25℃	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃
82. $2Au + 3H_2S + \frac{1}{2}O_2 = Au_2S\ (HS)_2^{2-} + 2H^+ + H_2O$	11.02	8.35	5.97	3.62	1.90	0.24
83. $Hg + HS^- + H^+ + \frac{1}{2}O_2 = HgS + H_2O$	33.79	32.14	30.55	29.04	28.01	27.01
84. $HgS + H^+ = HS^- + Hg^{2+}$	−27.21	−25.41	−23.97	−22.53	−21.28	−20.02
85. $2Cu + 2HS^- + 2H^+ + O = 2CuS + 2H_2O$	70.01	66.76	63.66	60.66	58.64	56.69
86. $2Cu_2S + 2HS^- + 2H^+ + O_2 = 4CuS + 2H_2O$	60.94	57.96	55.11	52.34	50.52	48.76
87. $Cu + Fe + 2HS^- + 2H^+ + O_2 = CuFeS_2 + 2H_2O$	79.83	76.03	72.44	69.01	66.58	64.27
88. $\frac{5}{2}Cu + \frac{1}{2}Fe + 2HS^- + 2H^+ + O_2 = \frac{1}{2}Cu_5FeS_4 + 2H_2O$	80.22	76.48	72.93	69.34	67.31	65.08
89. $5CuFeS_2 + O_2 + 2H_2S = Cu_5FeS_4 + 4FeS_2 + 2H_2O$	49.80	46.10	42.40	38.70	36.22	33.76
90. $\frac{2}{3}Cu_{12}Sb_4S_{13} + 2HS^- + 2H^+ + O_2 = \frac{8}{3}Cu_3SbS_4 + 2H_2O$	62.38	59.47	56.68	53.96	52.19	50.48
91. $\frac{4}{3}Sb + 2HS^- + 2H^+ + O_2 = \frac{2}{3}Sb_2S_3 + 2H_2O$	69.09	65.82	62.70	59.70	57.66	55.71
92. $2FeSb_2S_4 + 2HS^- + 2H^+ + O_2 = 2FeS_2 + 2Sb_2S_3 + 2H_2O$	66.71	63.38	60.22	57.18	55.10	53.11
93. $FeS_2 + H_2CO_3 + H_2O = FeCO_3 + 2H_2S + \frac{1}{2}O_2$	−30.25	−27.39	−24.74	−22.08	−19.92	−17.84
94. $2FeAsS + 2HS^- + 2H^+ + O_2 = 2FeS_2 + 2As + 2H_2O$	67.14	63.95	60.76	57.56	55.40	53.34
95. $2FeAsS + 2SO_4^{2-} + 4H^+ = 2FeS_2 + 2As + 2H_2O + 3O_2$	−90.49	−84.18	−77.87	−71.56	−65.78	−59.89
96. $SrSO_4 = Sr^{2+} + SO_4^{2-}$	−7.92	−8.38	−8.87	−9.36	−9.92	−10.47
97. $2Mn + 2HS^- + 2H^+ + O_2 = 2MnS + 2H_2O$	108.81	103.56	98.67	94.05	90.55	87.26
98. $Mn + 2HS^- + 2H^+ + O_2 = MnS_2 + 2H_2O$	83.99	79.96	76.17	72.55	69.95	67.49

反　应	lgK					
	25℃	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃
99. $FeWO_4 = Fe^{2+} + WO_4^{2-}$	-11.73	-12.10	-12.48	-12.85	-13.23	-13.60
100. $MnWO_4 = Mn^{2+} + WO_4^{2-}$	-8.81	-9.27	-9.74	-10.20	-10.67	-11.13
101. $CaMg(CO_3)_2 + 4H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2H_2CO_4$	12.54	12.46	12.21	11.97	11.73	11.60
102. $FeWO_4 + H_2CO_3 = FeCO_3 + WO_4^{2-} + 2H^+$	-15.61	-15.91	-16.17	-16.43	-16.67	-16.96
103. $MnWO_4 + H_2S + 2O_2 = MnSO_4 + WO_4^{2-} + 2H^+$	66.85	61.79	56.72	51.66	46.60	41.54
104. $2As + 2HS^- + 2H^+ + O_2 = 2AsS + 2H_2O$	65.31	62.21	59.25	56.39	54.48	
105. $2As + 3HS^- + 3H^+ + \frac{3}{2}O_2 = As_2S_3 + 3H_2O$	96.87					
106. $2FeS_2 + \frac{3}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 2S_2$	33.01	31.65	30.44	29.33	28.34	27.43
107. $3FeS + 2O_2 = Fe_3O_4 + \frac{3}{2}S_2$	68.04	64.02	60.40	57.14	54.18	51.48
108. $\frac{3}{2}Fe + O_2 = \frac{1}{2}Fe_3O_4$	56.17	52.78	49.72	46.96	44.45	42.16
109. $2Fe + S_2 = 2FeS$	29.54	27.69	26.03	24.52	23.15	21.90
110. $2FeS + S_2 = 2FeS_2$	19.42	17.60	15.95	14.47	13.12	11.89
111. $6FeS_2 + 4O_2 = 2Fe_3O_4 + 6S_2$	77.82	75.24	72.95	70.87	69.00	67.29
112. $2Hg + S_2 = 2HgS$	16.77	15.30	13.97	12.77	11.69	10.69
113. $\frac{4}{3}Sb + S_2 = \frac{2}{3}Sb_2S_3$	18.28	16.85	15.56	14.40	13.34	12.38
114. $2FeSb_2S_4 + S_2 = 2FeS_2 + 2Sb_2S_3$	15.90	14.41	13.08	11.88	10.78	9.78
115. $BaO + \frac{3}{2}O_2 + \frac{1}{2}S_2 = BaSO_4$	94.52	88.46	82.39	78.18	74.13	70.08
116. $CaO + \frac{3}{2}O_2 + \frac{1}{2}S_2 = CaSO_4$	80.06	74.81	67.57	65.93	62.43	58.93
117. $2FeAsS + S_2 = 2FeS_2 + 2As$	16.56	14.98	13.55	12.26	11.08	10.01
118. $2Pb + S_2 = 2PbS$	28.86	26.86	25.07	23.44	21.97	20.62
119. $CaO + C + O_2 = CaCO_3$	59.36	55.63	51.90	46.90	41.79	36.67
120. $FeS + C + \frac{3}{2}O_2 = FeCO_3 + \frac{1}{2}S_2$	59.95	56.08	52.10	49.53	47.02	44.44
121. $FeS_2 + C + \frac{3}{2}O_2 = FeCO_3 + S_2$	50.24	47.28	44.12	42.30	40.46	38.50

续表

反　应	lgK					
	25℃	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃
122. $Cu + S_2 + \frac{1}{3}Fe_3O_4 = CuFeS_2 + \frac{3}{2}O_2$	-8.43	-8.13	-7.85	-7.60	-7.37	-7.17
123. $Cu + Fe + S_2 = CuFeS_2$	29.02	27.06	25.30	23.71	22.26	20.94
124. $Cu + FeS + \frac{1}{2}S_2 = CuFeS_2$	14.25	13.22	12.29	11.45	10.69	9.99
125. $5CuFeS_2 + S_2 = Cu_5FeS_4 + 4FeS_2$			9.66	8.60	7.63	6.75
126. $4Au + S_2 = 2Au_2S$	0.85	0.53	0.24	-0.20	-0.26	-0.48
127. $\frac{2}{3}Cu_3SbS_3 + \frac{4}{3}Sb + S_2 = 2CuSbS_2$	19.40	17.97	16.69	15.52	14.47	13.50
128. $8Cu_3SbS_3 + S_2 = 2Cu_{12}Sb_4S_{13}$	13.10	12.03	11.07	10.19	9.40	8.68
129. $4Cu + S_2 = 2Cu_2S$	27.43	25.78	24.30	22.96	21.74	20.62
130. $2Cu_2S + S_2 = 4CuS$	10.13	8.99	7.97	7.04	6.20	5.43
131. $2Cu + S_2 = 2CuS$	19.20	17.79	16.52	15.36	14.32	13.36
132. $Cu + \frac{1}{2}O_2 = CuO$	13.73	12.71	11.69	10.98	10.30	9.62
133. $2Cu + \frac{1}{2}O_2 = Cu_2O$	15.95	14.85	13.75	12.99	12.25	11.52
134. $Cu_2O + \frac{1}{2}O_2 = 2CuO$	11.51	10.57	9.63	8.97	8.35	7.72
135. $Cu_2S + \frac{1}{2}O_2 = Cu_2O + \frac{1}{2}S_2$	2.24	1.96	1.60	1.51	1.38	1.21
136. $\frac{1}{2}Cu_2S + \frac{1}{2}O_2 = CuO + \frac{1}{4}S_2$	6.87	6.27	5.62	5.24	4.87	4.47
137. $CuS + \frac{1}{2}O_2 = CuO + \frac{1}{2}S_2$	4.15	3.82	3.43	3.30	3.14	2.94
138. $CaO + MgO + 2C + 2O_2 = CaMg(CO_3)_2$	111.12	104.03	96.93	92.02	87.30	82.57

①万嘉敏（1984），钨在热液中的地球化学行为——以湘西白钨矿床为例。

注：本表引自《中国层控矿床地球化学》第三卷。

第十八章　微量元素研究在矿床地球化学中的应用

第一节　基本原理

一、微量元素及其地球化学分类

戈尔德施密特和哈兰特(1933)首先提出微量元素(trace element 或 minor element)的命名含义,认为"离子半径相近似、电价平衡、在矿物内呈'隐蔽'或'捕虏'状态、以类质同象形式存在于矿物内的一些元素"称微量元素。其后戈尔德施密特(1954)将微量元素分为:①亲铜元素(锗、镓、硒、镉、铟、铊、铼、碲等);②亲铁元素(钴、镍、钛、钒等);③亲石元素(锶、钡、锆、铪、铷、铯、稀土元素)。随后弗拉索夫(1957、1960),谢尔赛纳(1949、1959),兰克玛、萨哈玛(1960),埃伦斯(1961、1979)等学者对微量元素都做过分类。

作者认为微量元素是指地壳丰度小于0.1%的、主要以类质同象等存在形式寄生于主元素矿物内的一些元素，其地壳丰度总和仅占地壳总质量的0.11%（表18-1)。

作者从两方面提出了微量元素的地球化学分类意见（分类中也包括一些与微量元素有关的常量元素，括弧内的元素为有该类元素倾向的元素)。

(一）基于微量元素的原子的电子层构造，元素的原子、离子半径、价态、配位数，及其化合物的种类、键型和元素的地球化学特性，微量元素可被划分为以下四类：

1）亲铁元素　Co、Ni、Ti、V、Cr（Pt、Re、Os、Ir、Au）等元素；

2）亲铜元素　Ga、In、Cd、Ge、Tl、Se、Te、Ag、Sb 等、Bi、As（Pd、Re、Rh、Au)；

3）亲石元素　Sr、Ba、Rb、Cs、Zr、Hf、RE 等；

4）亲气元素　He、N、Ne、Ar、Kr、Xe 等。

(二）基于宇宙物质演化规律，以及微量元素在岩石、矿物内的分布、分配情况和微量元素的地球化学特性，微量元素可分为以下六类。

1）宇宙元素　H、He、Ne、Ar、Xe、Ti、Ni、Co、Cr、Ga（As、Se、Te、Sb、Pt、Pd、Ru、Au、Os、Ir)；

2）地幔元素　Ni、Co、Fe、Ir、Pt、Pd、Rh、Zr；

3）花岗岩壳层元素　Li、Rb、Cs、Ba、Sr、RE、U、Th、Zr、Hf、Nb、Ta、Y；

4）镁铁质、超镁铁质岩浆岩壳层元素　Ni、Co、Cr、Ti、V、Os、Ir、Pt、Pd、Ru、Rh；

5）与海底喷气-沉积及金属硫化物矿床有关的微量元素　Ga、Ge、Cd、In、Se、Te、Tl、Re。

6）表壳及沉积壳的微量元素　B、Sr、Se、Ba、Li、Rb、Cs、Cd、Ge、Tl、V、Re、Ag。

表 18-1 地壳、岩石圈及其结构层内的微量元素丰度[①] (10^{-6})

原子序数	元素符号	地 壳	沉 积 层	基 底 层	幔 岩 层	岩 石 圈
3	Li	2.30×10	45	19	4.1	7.4
4	Be	1.73	2.1	1.2	0.2	0.4
5	B	1.13×10	81	7.6	2	4.1
21	Sc	1.60×10^{-1}	9	18	10	11
22	Ti	6.25×10^{3}	3.2×10^{3}	6.6×10^{3}	2.5×10^{2}	3.2×10^{3}
23	V	1.43×10^{2}	90	1.4×10^{2}	80	91
24	Cr	1.27×10^{2}	63	1.1×10^{2}	1.6×10^{3}	1.3×10^{3}
27	Co	2.47×10	15	26	1.6×10^{2}	1.3×10^{2}
28	Ni	8.13×10	56	90	1.5×10^{3}	1.2×10^{3}
31	Ga	1.67×10	15	18	6.5	8.7
32	Ge	1.60	1.2	1.4	1.1	1.2
33	As	2.03	8.6	1.6	0.9	1.1
34	Se	8.83×10^{-2}	0.4	0.05	0.05	0.05
37	Rb	1.08×10^{2}	95	77	2.6	17
38	Sr	3.82×10^{2}	4.1×10^{2}	4.8×10^{2}	1.2×10^{2}	1.9×10^{2}
39	Y	2.77×10	32	24	5	9
40	Zr	1.48×10^{2}	1.3×10^{2}	1.3×10^{2}	50	65
41	Nb	1.83×10	7.7	20	6	8.5
44	Ru	1×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	0.1	0.08
45	Rh	5×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	0.02	0.02
46	Pd	1.10×10^{-2}	4×10^{-3}	0.01	0.09	0.07
47	Ag	7.50×10^{-2}	6.5×10^{-2}	0.08	0.06	0.06
48	Cd	1.77×10	0.21	0.20	0.08	0.10
49	In	9.67×10^{-2}	0.08	0.1	0.06	0.07
50	Sn	2.90	3.9	1.5	0.8	1.0
51	Sb	5.07×10	1.0	0.6	0.1	0.2
52	Te	1.34×10^{-3}	5.0×10^{-5}	5.9×10^{-4}	1.0×10^{-3}	0.1×10^{-4}
55	Cs	1.23	3.4	1.3	0.3	0.5
56	Ba	4.63×10^{2}	4.6×10^{2}	3.9×10^{2}	76	1.4×10^{2}
57	La	2.87×10	64	35	0.7	7.8
58	Ce	6.17×10	60	42	1.1	9.3
59	Pr	7.23	5.8	5.7	1	1.9
60	Nd	2.87×10	24	26	5	9

续表

原子序数	元素符号	地　壳	沉　积　层	基　底　层	幔　岩　层	岩　石　圈
62	Sm	6.90	6.6	6.7	1.3	2.3
63	Eu	1.13	1.0	1.2	0.3	0.5
64	Gd	5.90	6.6	6.7	1.2	2.3
65	Tb	9×10^{-1}	1.0	1.1	0.2	0.4
66	Dy	4.03	4.7	4.1	0.5	1.2
67	Ho	1.03	163	1.4	0.2	0.4
68	Er	2.90	2.6	2.7	065	0.9
69	Tm	2.50×10^{-1}	0.2	0.2	0.05	0.08
70	Yb	2.57	2.7	2.7	0.5	0.9
71	Lu	8.23×10^{-1}	0.8	0.8	0.2	0.4
72	Hf	4.50	2.2	1.5	0.3	0.5
73	Ta	1.60	0.5	1.8	0.1	0.4
75	Re	2×10^{-4}	2.1×10^{-4}	3.5×10^{-4}	7.0×10^{-4}	6.3×10^{-4}
76	Os	2×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	0.05	0.04
77	Ir	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	0.05	0.04
78	Pt	6.53×10^{-3}	0.05	0.05	0.2	0.18
79	Au	2.19×10^{-3}	5.1×10^{-3}	3.6×10^{-3}	5×10^{-3}	4.7×10^{-3}
80	Hg	1.03×10^{-1}	0.27	0.08	0.01	0.03
81	Tl	7.27×10^{-1}	1.0	0.4	0.06	0.14
83	Bi	1.9×10^{-1}	3×10^{-3}	4.4×10^{-3}	2.5×10^{-3}	2.8×10^{-3}
90	Th	7.60	8.5	5.7	0.8	1.8
92	U	2.07	2.8	1.7	0.13	0.45

①据黎彤（1990、1992）。

二、微量元素的共性和特点

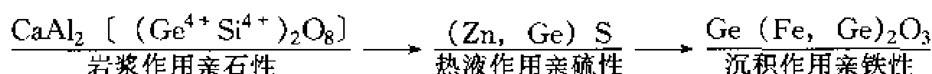
（一）微量元素的分散性

地壳内主要元素的丰度共占98.5%（O 46.6%、Si 27.72%、Al 8.13%、Fe 5.00%、Mg 2.09%、Ca 3.63%、Na 2.83%、K 2.5%）。微量元素在地壳内的丰度总量为0.11%，只是主元素丰度的1/100～1/1000。微量元素大部分呈类质同象等形式存在于主元素矿物内。微量元素部分呈微粒微量的独立矿物嵌布或连生、包裹于主元素矿物内，目前已知属亲铜性质的微量元素有214种独立矿物（硒64种、碲90种、铊19种、镉9种、镓4种、锗17种、铼6种、铟5种）。

（二）微量元素的专属性

1）微量元素在周期表上占据特有的位置，在晶体化学常数、原子结构、电子层、电子排列位置上各有其特点。微量元素有强的过渡性，如镓（Ga）既有亲硫性（与锌、铜有关）又具亲石性（与铝有关），锗（Ge）既有亲硫性（与锌、铅有关）又有亲石性（与硅有关）、亲铁性（与铁有关）。在不同的成岩成矿作用条件下，微量元素表现出不同的地

球化学专属性。如 Ge^{4+}、Ge^{2+}：



2）微量元素在产出岩石类型上有专属性，如与超镁铁质岩有关的微量元素有 Ni、Co、Sc、Cr，与镁铁质岩有关的有 Ti、Sr、V，与酸性岩有关的有 Ga、Rb、Tl、Li、Cs、Ba、Zr、Hf、Ga、Nb、Ta，与碱性岩有关的有 Zr、Nb、RE 等。

3）微量元素在产出的矿床类型上有专属性，如铼主要产于钼矿床及与黑色岩系有关的矿床内，铟产在铜、锡、锌等矿床内，铊与锌、汞、锰矿床有关。

（三）微量元素的指示性

稀土元素、铂族元素的分布模式是成岩、成矿作用及物质来源的重要指示信息，Ni/Co、Sr/Ba、V-B、Ga-B-Rb 是沉积作用、碳酸盐岩相沉积古环境的标志，Ba-Rb-Sr、Ti/V、Ni/Co 是研究岩浆作用、变质作用及划分岩石类型的信息。

三、微量元素的存在形式和微量元素类质同象系列

到目前为止，发现的微量元素在自然界的存在形式有以下 7 种。

1）以同价或异价类质同象形式存在于矿石矿物或脉石矿物内。

2）微量元素独立矿物。

3）微量元素以胶体或被胶体吸附的形式存在于表生作用条件下，如铟被氢氧化铁胶体所吸附，铊被氢氧化锰所吸附，镓在铝土矿床内也与胶体作用有关。

4）微量元素呈有机化合物形式存在。在黑色岩系、煤层内锗与腐植酸有机质有关，植物内的硒、海藻内的镉都与有机地球化学作用有关。

5）微量元素以同位素形式存在。微量元素有以下裂变系列：$^{209}Bi \rightarrow ^{205}Tl$、$^{113}Cd \rightarrow ^{113}In$、$^{115}Sn \rightarrow ^{115}In$、$^{123}Sb \rightarrow ^{123}Te$、$^{187}Re \rightarrow ^{187}Os$。

6）微量元素呈氟化物、氯化物等气体形式存在。在近代火山喷气产物中发现了大量的 $GaCl_3$、ScF_3 和 TlF。成矿作用中镓的富集与含氟石的铅锌矿石有关。

7）分散元素呈离子或络阴离子形式存在。电价高、离子半径小的微量元素在表生作用条件下主要以配位体形式存在，如 $[SeO_4]^{2-}$、$[HSeO_3]^{-}$、$[ReO_4]^{-}$、$[GeS_4]^{4-}$、$[GeO_4]^{4-}$等；电价低、离子半径大的微量元素主要呈离子状态存在，如 Cd^{2+}、Tl^{1+}等。

据微量元素的电价平衡、键型、配位数、晶体化学常数、晶体结构等参数，现仅就微量元素以类质同象形式置换主元素的方式分述如下。

1）同价类质同象：如 $Cd^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$（钙硅酸盐矿物）、$Cd^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$（闪锌矿内）、$Ga^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$（铁的硅酸盐矿物）、$Sc^{3+} \rightarrow RE^{3+}$（钇族稀土矿物）、$Sr^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$（斜长石内）、$Rb^{+} \rightarrow K^{+}$（钾长石内）、$Tl^{+} \rightarrow K^{+}$（云母类矿物）、$Ge^{4+} \rightarrow Si^{4+}$（硅酸盐矿物）、$Ge^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$（闪锌矿内）。

2）异价类质同象：如 $Ba^{2+} \rightarrow 2K^{+}$（钾长石）、$Tl^{+} + Sb^{3+} \rightarrow 2Pb^{2+}$、$Tl^{+} + Bi^{3+} \rightarrow 2Pb^{2+}$（含硫盐矿物）、$2In^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow 4Pb^{2+}$、$2Ge^{4+} \rightarrow As^{3+} + As^{5+}$、$Ge^{4+}As^{3-} \rightarrow As^{3+}S^{2-}$、$In^{3+} + A^{+} \rightarrow 2Fe^{2+}$（A：Cu、Ag 等）、$In^{3+} + A^{2+} \rightarrow Pb^{2+} + Fe^{3+}$（方铅矿）、$In^{3+} + A^{2+} \rightarrow Sn^{4+}$（A：$Fe^{2+}$等）、$2In^{3+} + A^{2+} \rightarrow 4Mn^{2+}$（黑钨矿）、$Tl^{+} + A^{3+} \rightarrow 2Pb^{2+}$（A：Sb、Bi、As）（方铅矿、含硫盐矿物）、$2Ge^{4+} \rightarrow As^{3+} + As^{+}$（含砷矿物及含硫盐矿物）、$R^{4+}$

$[GeO_4]^{4-} \rightarrow R^{3+}$ $[AsO_4]^{3-}$（R 为具＋3 价的元素）、$[SO_4]^{4-} \rightarrow$ $[SeO_4]^{4-}$、$[ReO_4]^{-} \rightarrow$ $[MoO_4]^{-}$等。

表 18-2　微量元素的离子半径（据香农·普雷威特 1970 年资料）

元素	价态	配位数	半　径 (0.1nm)	元素	价态	配位数	半　径 (0.1nm)	元素	价态	配位数	半　径 (0.1mm)
Li	1+	4	0.68			6	0.62			6	0.94
		6	0.82	As	5+	4	0.42		3+	6	0.84
Be	2+	3	0.25			6	0.58		4+	6	0.70
		4	0.35	Se	2−	6	1.88	Ag	1+	2	0.75
B	3+	3	0.10			8	1.90			4sq	1.10
			0.20		6+	4	0.37			5	1.20
Sc	3+	6	0.83	Rb	1+	6	1.57			6	1.23
		8	0.95			7	1.64			7	1.32
Ti	2+	6	0.94			8	1.68			8	1.38
	3+	6	0.75			10	1.74		3+	4sq	0.73
	4+	5	0.61			12	1.81	Cd	2+	4	0.88
V	2+	6	0.87	Sr	2+	6	1.21			5	0.95
	3+	6	0.72			7	1.29			6	1.03
	4+	6	0.67			8	1.33			7	1.08
	5+	4	0.44			10	1.40			8	1.15
		5	0.54			12	1.48			12	1.39
		6	0.62	Y	3+	6	0.98	In	3+	6	0.88
Cr	2+	6	0.81L*			8	1.10			8	1.00
	3+		0.90H**			9	1.18	Sn	2+	8	1.30
	3+	6	0.70	Zr	4+	6	0.80		4+	6	0.77
	4+	4	0.52			7	0.86	Sb	3+	4py	0.85
		6	0.63			8	0.92			5	0.88
	5+	4	0.43	Nb	2+	6	0.79		5+	6	0.69
	6+	4	0.38		3+	6	0.78	Te	4+	3	0.60
Co	2+	4	0.65H		2+	6	0.79		1−	6	2.13
		6	0.73L		3+	6	0.78			8	1.97
	3+	6	0.83H		4+	6	0.77		5+	6	1.03
			0.61U		5+	4	0.40	Cs	1+	6	1.78
			0.69H			6	0.72			8	1.82
Ni	2+	6	0.77			7	0.74			9	1.86
	3+	6	0.64L	Ru	3+	6	0.76			10	1.89
			0.68H		4+	6	0.70			12	1.96
Ga	3+	4	0.55	Rh	3+	6	0.75	Ba	2+	6	1.44
		5	0.63		4+	6	0.71			7	1.47
		6	0.70	Pd	1+	2	0.67			8	1.50
Ge	4+	4	0.48		2+	4sq	0.72			9	1.55

续表

元素	价态	配位数	半径 (0.1nm)
		10	1.60
		12	1.68
La	3+	6	1.13
		7	1.18
		8	1.26
		9	1.28
		10	1.36
		12	1.40
Ce	3+	6	1.09
		8	1.22
		9	1.23
		12	1.37
	4+	6	0.88
		8	1.05
Pr	3+	6	1.08
	3+	8	1.22
	4+	6	0.86
		8	1.07
Nd	3+	6	1.06
		8	1.20
		9	1.17
Sm	3+	6	1.04
		8	1.17
Eu	2+	6	1.25

元素	价态	配位数	半径 (0.1nm)
		8	1.33
	3+	6	1.03
		7	1.11
		8	1.15
Gd	3+	6	1.02
		7	1.12
		8	1.14
Tb	3+	6	1.00
		7	1.10
		8	1.12
	4+	6	0.84
		8	0.96
Dy	3+	6	0.99
		8	1.11
Ho	3+	6	0.98
		8	1.10
Er	3+	6	0.97
		8	1.08
Tm	3+	6	0.96
		8	1.07
Yb	3+	6	0.95
		8	1.06
U	4+	7	1.06
		8	1.08
	6+	6	1.12
Lu	3+	6	0.94
		8	1.05
Hf	4+	6	0.79
		8	0.91

元素	价态	配位数	半径 (0.1nm)
Ta	3+	6	0.75
	4+	6	0.74
	5+	6	0.72
		8	0.77
Re	4+	6	0.71
	5+	6	0.60
	6+	6	0.60
	7+	4	0.48
		6	0.65
Os	4+	6	0.71
Ir	3+	6	0.81
	4+	6	0.71
Pt	2+	4sq	0.68
	4+	6	0.71
Au	3+	4sq	0.78
Hg	1+	3	1.05
	2+	2	0.77
		4	1.04
		6	1.10
Tl	1+	8	1.22
		6	1.58
		8	1.66
	3+	7	1.84
		6	0.97
		8	1.08
Bi	3+	5	1.07
		6	1.10
		8	1.19
Th	4+	6	1.08
		8	1.17
		9	1.09

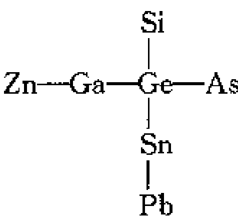
注：L* 表示低自旋，H** 示高自旋，sq 示正方形，py 示锥形。

四、微量元素、常量元素组合及其演化系列

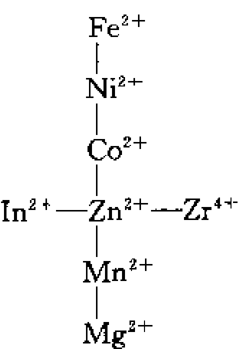
岩浆作用、变质作用、热液作用、风化作用、沉积作用过程中，微量元素与有关的常量元素多成对、成组合、成系列出现。现将金属矿床有关微量元素与常量元素组合、系列分述如下。

（一）微量元素与常量元素对角线十字三角置换共生、组合关系

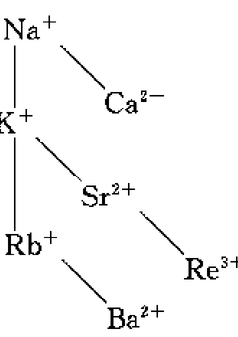
1）Ge 与 Si、As、Sn、Pb、Ga、Zn 的元素组合



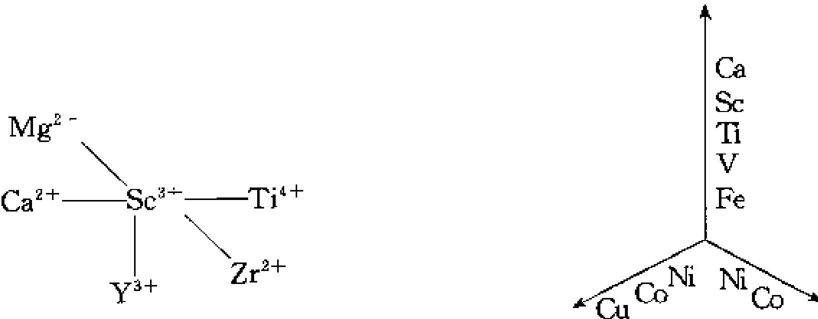
2）Co、Ni、Fe、V、Ti、Sc、Ca 元素组合



3）Sr、Ba、K、Rb、Ca、Na 共生组合

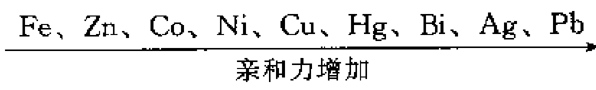


4）Sc^{3+}、Ca^{2+}、Ti^{4-}、Zr^{4+}、Mg^{2+}组合

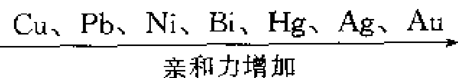


（二）微量元素与常量元素的共生组合与成岩、成矿的物理化学条件、成矿环境有关，同时受微量元素的性质所制约。如硒和碲易与原子序数高的阳离子形成独立矿物。

硒依以下序列亲和力增加（硒铅矿及硒银矿最稳定）：



碲依以下序列亲和力增加：



（三）不同矿床内微量元素的组合

1）铁矿床内的微量元素：Ge、Co、Sn、Sc、RE、V、Ti。

2）铜矿床内的微量元素：Co、Ni、Pt、Pd、In、Ga、Se、Te、As。

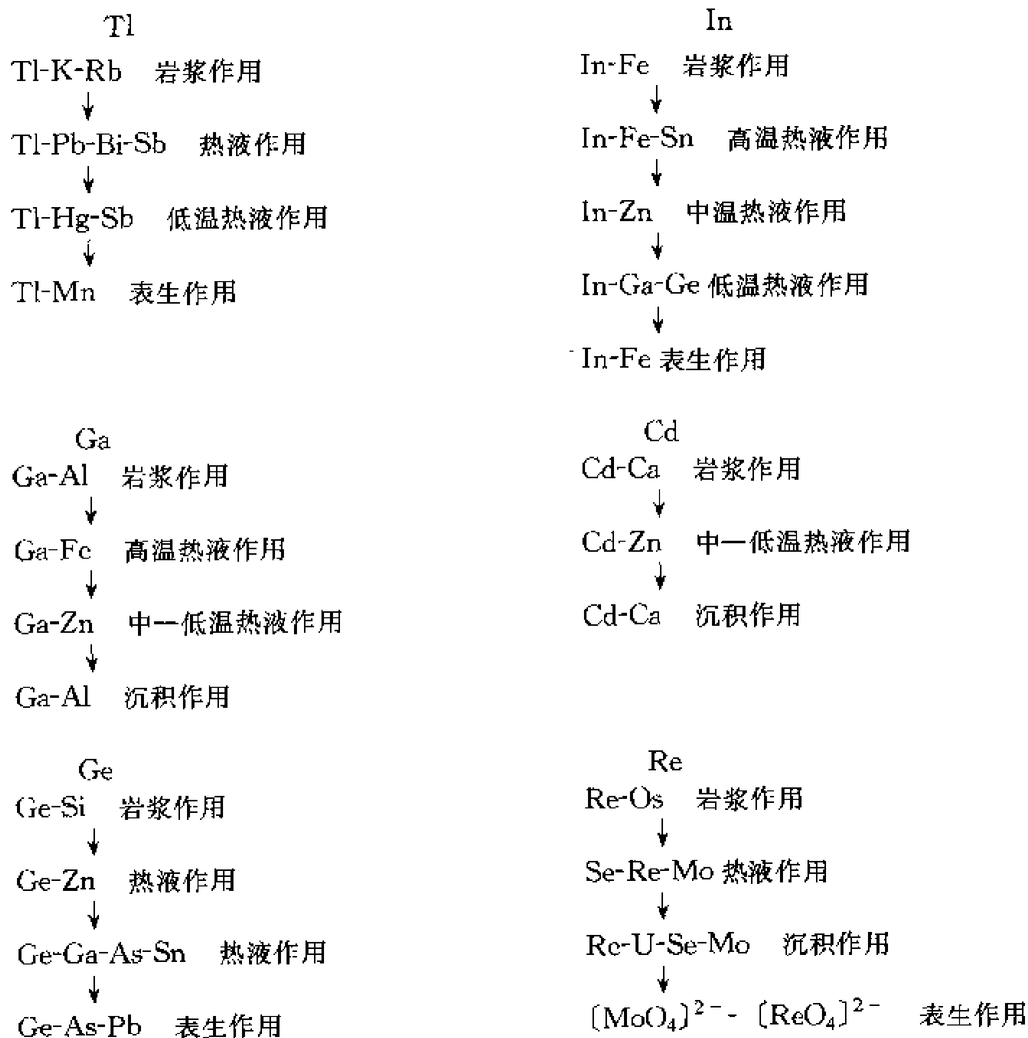
3）铅锌矿床内的微量元素：Cd、In、Ga、Ge、Se、Te、Tl、Co、Sb、Bi、As。

4）钼矿床内的微量元素：Re、Os、Se、Te、Au、Bi。

5）钨锡矿床内的微量元素：Nb、Ta、Sc、Te、RE、Co、Bi、In、Au。

（四）微量元素与常量元素的演化系列

在成岩、成矿作用过程中微量元素与常量元素出现以下演化序列：



（五）风化作用、沉积作用过程中微量元素的活动序列

1）强迁移的胶体、真溶液：Cl^-、Br、I、Sr^{2+}、$[SO_4]^{2-}$、Tl、Cd、$[ReO_4]^-$、$[SeO_4]^{2-}$、$[GeO_4]^{4-}$。

2）容易迁移的：Ca、Na、Mg、K、Cd、Li、Ga。

3）移动的：SiO_2、P、Mn、RE、Zr、Nb、Sc、Be、Hf、Ta。

4）惰性（微移动）的：Fe、Al、Ti、In、Ga。

（六）微量元素含量序列

微量元素在矿物内的含量变化有以下序列（指示微量元素进入矿物晶格的难易程度）。

1）含铟的矿物序列（在同一成矿阶段形成的共生矿物内诸矿物中铟的含量变化从高到低）

含铁的硫化物：黄铁矿→铁闪锌矿→黄铜矿→磁黄铁矿→黄铁矿。

不含铁的含铟矿物：胶状锡石→硫锡铅矿→圆柱锡矿→车轮矿→硫锑铅矿→方铅矿。

2）含锡的硫化物矿物序列

矿物种类上：闪锌矿→黝铜矿→黄锡矿→黄铜矿→硫锑铅矿→硫锡锑铅矿→方铅矿。

晶格构造类型上：闪锌矿型→含硫盐型→方铅矿型。

3）含锗的硫化物矿物序列

锗石→中低温闪锌矿→高温闪锌矿→黄铜矿→黄铁矿。

4）含铊的硫化物矿物序列

铅银的含硫盐矿物→胶状黄铁矿→方铅矿→辰砂→辉锑矿→闪锌矿。

5）含硒、碲矿物序列

含铜硫盐→辰砂、辉锑矿、方铅矿→斑铜矿→辉铜矿→闪锌矿。

五、微量元素地质温度计

利用矿物或共生矿物内微量元素的含量与其形成温度的函数关系，确定矿物形成的温度或压力。

（一）闪锌矿-方铅矿矿物对 Cd 的地质温度计

依据闪锌矿、方铅矿内 Cd 的质量分数（w）得出分配系数 K 值：

$$K=\frac{w_{ZnS}}{w_{PbS}}$$

然后应用以下公式，得出矿物形成温度 t（℃）：

$$t\ (℃)=\frac{1663}{\lg K+0.702}-273\times\left(1-\frac{Fe}{Mn+Cd+Zn}\right)$$

Fe、Mn、Zn、Cd 为闪锌矿内该元素的质量分数的简写。

（二）闪锌矿内微量元素 Cd、In、Tl、Ga、Ge 地质温度计

对我国辽宁、吉林、河北 24 个铅锌矿床 56 个闪锌矿单矿物内微量元素含量的分析结果（附表18-3）说明In含量高的闪锌矿多在高温热液作用下形成，Ge、Ga、Tl多在低温

表 18-3　铅锌矿床内微量元素的含量变化

温度范围	450～350℃	350～250℃	250～150℃
In (10^{-6})	500～1000	100～500	10～100
温度范围	400～300℃	300～200℃	200～100℃
Ge (10^{-6})	2～8	10～40	50～100
Ga (10^{-6})	20～30	50～100	10～50
Tl (10^{-6})	0.1	10～50	30～80

热液作用下富集，但在富 In、富 Ge 地球化学区出现异常现象。因此应用闪锌矿内微量元素地质温度计必须结合脉石矿物（石英等）气液包裹体均一法测温结果，通过综合对比确定成矿温度。

（三）应用黄铜矿-黄铁矿及磁黄铁矿-黄铁矿矿物对 Co 的含量作为地质温度计

1）基于 $CuFeS_2+CoS_2 \rightarrow FeS_2+CuCoS_2$ 的合成实验资料，先求出 K_D 值：

$$K_D=\frac{w_{CuFeS_2}}{w_{FeS_2}}\times 1.53$$

然后利用以下公式计算出形成温度：

$$t\ (℃)=\frac{1000}{1.292\lg K_D+2.382}-273$$

2）黄铜矿-磁黄铁矿矿物对 Co 的地质温度计：

$$K_D=\frac{w_{FeS}}{w_{CuFeS_2}}\times 0.479$$

$$t\ (℃)=\frac{1000}{0.92\lg K_D+1.568}-273$$

（四）黑云母中 Sc 含量的地质温度计

达格拉依斯基等提出黑云母中 Sc 含量与岩石结晶作用、变质作用的温度间存在一定的函数关系，并依此建立了黑云母中钪/石榴子石中钪比值的地质温度计。钪的含量越低，黑云母的形成温度越高，依此确定岩浆作用、变质作用的温度（表 18-4）。

表 18-4　各温度间距中 w_{Bi} 和 $\frac{w_{Gr}}{w_{Bi}}$ 的平均值①

温度间距	平均温度	w_{Bi}变化范围	w_{Bi}平均值	$\frac{w_{Gr}}{w_{Bi}}$变化范围	$\frac{w_{Gr}}{w_{Bi}}$平均值
500～550℃	525℃	22～77	43±15	1.8～5.6	3.8±1.1
550～600℃	575℃	11～46	27±10	3.2－9.1	6.2±1.9
600～650℃	625℃	7～62	24±7	3.1～17.1	5.9±1.8
650～700℃	675℃	6～28	13±3	3.7～18.4	9.2±2.1
700～750℃	725℃	6～13	10±2	6.2～18.3	11.8±4.1

①Gr 示石榴子石，w_{Gr}示石榴子石内 Sc 的含量，w_{Bi}示黑云母内 Sc 的含量。

六、微量元素的分融、分馏作用

在硅酸盐固溶体熔融过程中，据吉布斯相律和能斯特分配系数，微量元素出现分离系列。岩浆作用过程中微量元素出现以下分离系列：$H_4SiO_4>H_2SiO_3>H_{14}Si_8O_{22}(OH)_2>H_6Si_4O_{10}(OH)_2>Fe^{2+}>Mg^{2+}>Ca^{2+}>Sr^{2+}>Ba^{2+}>Li^{+}>Na^{+}>Rb^{+}>Cs$ 和 $O^{2-}>OH^{-}>CO_3^{2-}>F^{-}>Cl^{-}$。该二系列对应的矿物生成序列是：

橄榄石→辉石→角闪石→云母

硅酸增加→
碱度增加

继续研究 $KAlSi_3O_4-CaAl_2Si_2O_8-NaAlSi_3O_8$ 系列在 1100～1500℃、950～750℃ 条件

下的熔融作用过程中微量元素的分馏作用和分配系数对阐明微量元素的分布、分配规律有重要意义。

第二节　基本数值、参数及其应用

1．岩石圈层、地壳、幔岩层、沉积层内微量元素的丰度（表 18-1）

应用表 18-1 内的丰度值可以进行下列计算。

1）计算微量元素的区域岩石丰度

$$\text{区域岩石丰度}=\frac{\text{微量元素在岩石内含量}}{\text{区域岩石丰度微量元素在地壳内含量}}$$

2）计算矿石内微量元素的浓度克拉克值

$$\text{浓度克拉克值}=\frac{\text{矿石内微量元素含量}}{\text{地壳内微量元素含量}}$$

3）计算岩（矿）石微量元素含量与幔岩层、沉积层微量元素含量之比

上述比值可用于岩石类型的对比，成矿、成岩物质来源的探索，以及构造环境的恢复工作中。

2．原始地幔 、大陆壳、大洋中脊玄武岩内常量及微量元素的丰度（表 18-5）

对研究地区岩石、矿石内微量元素的含量可用这些丰度值分别进行大陆壳、大洋中脊、原始地幔含量的标准化。如对原始地幔含量的标准化：

$$\text{标准化值}=\frac{\text{岩石（或矿石）内微量元素含量}}{\text{原始地幔内微量元素含量}}$$

表 18-5　地球的原始地幔、大陆壳和大洋中脊玄武岩内主要元素和微量元素含量表[①]

成　分	原始地幔[①,③]	大洋中脊玄武岩（MORB）			估计大陆壳		
		N-MORB 平均值[②]	N-MORB[④] 正常的	标准方差	TM_1	TM_1[④⑤] 正常的	TM_2[⑤] 正常的
SiO_2（%）	45.96	50.45	1.098	1.80	57.3	1.247	1.262
Al_2O_3	4.06	15.255	3.757	8.00	15.9	3.916	4.433
FeO	7.54	10.426	1.383	14.80	9.1	1.207	0.995
MgO	37.78	7.576	0.209	12.20	5.3	0.140	0.093
CaO	3.21	11.303	3.521	7.20	7.4	2.305	2.336
Na_2O	0.332	2.679	8.07	13.30	3.1	9.337	10.542
Na_2O (MgO=8.0%)	0.332	2.526	7.608	15.20			
TiO_2	0.181	1.615	8.925	34.00	0.901	4.978	4.420
La（10^{-6}）	0.6139	3.895	6.345	41.40	16	26.06	30.95
Ce	1.6011	12.001	7.496	41.10	33	20.61	23.70
Pr	0.2419	2.074	8.574	39.00	3.9	16.12	17.98
Nd	1.1892	11.179	9.401	37.80	16.00	13.45	13.45
Sm	0.3865	3.752	9.708	37.00	3.50	9.06	9.57

续表

成　分	原始地幔①.③	大洋中脊玄武岩（MORB）			估计大陆壳		
		N-MORB 平均值②	N-MORB④ 正常的	标准方差	TM_1	$TM_1$④⑤ 正常的	$TM_2$⑤ 正常的
Eu	0.1456	1.335	9.167	30.10	1.10	7.56	7.56
Gd	0.5128	5.007	9.901	36.50	3.30	6.44	7.02
Tb	0.094	0.885	9.412	38.10	0.60	6.38	6.81
Dy	0.6378	6.304	9.884	34.50	3.70	5.81	5.80
Ho	0.1423	1.342	9.433	36.60	0.78	5.48	5.76
Er	0.4167	4.143	9.944	34.30	2.20	5.28	5.52
Tm	0.0643	0.621	9.663	34.70	0.32	4.98	4.98
Yb	0.4144	3.900	9.411	33.80	2.20	5.31	5.31
Lu	0.0637	0.589	9.246	33.80	0.30	4.71	4.71
K	258.2	883.7	3.422	46.00	9100	35.24	48.41
Rb	0.5353	1.262	2.357	76.20	32	59.78	78.46
Cs	(0.0268)	0.01408	(0.53)	71.9	1.0	(37.3)	(63.43)
Sr	18.21	113.2	6.216	24.1	260	14.28	21.97
Ba	6.049	13.87	2.293	71.9	250	41.33	57.86
Hf	0.2676	2.974	11.116	42.7	3.0	11.21	11.21
Zr	9.714	104.24	10.705	40	100	10.29	10.29
Ta	0.0351	0.192	5.467	55.0	(1.00)	(28.49)	
Nb	0.6175	3.507	5.679	55.1	11.00	17.82	17.82
U	0.0203	0.0711	3.496	52.3	0.91	44.76	61.49
Th	0.0813	0.01871	2.300	69.3	3.50	43.04	59.03
Pb	0.175	0.489	2.794	30.7	8.00	45.71	57.14
Y	3.94	35.82	9.091	31.2	20.00	5.08	5.58
Sc	14.88	41.37	2.784	9.80	30.00	2.02	2.02
Co	104	47.07	0.453	7.90	29.00	0.279	0.240
Ni	2080	149.5	0.072		105	0.05	0.14
Cu	28.0	74.4	2.657	29.1	75	2.679	2.14
Sn	0.15	1.382	9.213	32.4	2.5	16.67	

①据 A. W. Hofmann（1988）资料，大部分元素的数据均在10%误差内；②N-MORB平均值代表26个新鲜的大洋中脊玄武岩玻璃质的成分，因其轻稀土（LREE）亏损而定为N-MORB；③原始地幔数据据 S. R. Hart. A. Zindler（1986），难熔微量元素的地幔丰度据碳质球粒陨石（C_1）内的含量，原始地幔内常量元素含量是以微量元素系数为2.51时求得的；④"N-MORB正常的"等于N-MORB平均值除以原始地幔值，"TM_1 正常的"等于 TM_1 值除以原始地幔值；⑤大陆壳的平均值 TM_1、TM_2 来自 S. R. Taylor（1985）的安山岩模式。TM为"估计大陆壳"之意。

3．石陨石、超镁铁质岩、镁铁质岩、中酸性岩、沉积岩内微量元素的丰度

见表18-6。

4．分配系数

（1）矿物内的分配系数　对任一矿物，可写出下式：

$$\frac{A}{A+B+C}+\cdots\frac{B}{A+B+C}+\cdots\frac{C}{A+B+C}+\cdots=1$$

A、B、C……分别为单个稀土元素在同一种矿物内的含量。计算出 A、B、C……等稀土元素在同一矿物内的百分比，做出图解，进行对比。

(2) *岩石与矿物的分配系数*（D） 分配系数取决于温度、压力、相的成分，以下式表示：

$$D=\frac{\text{单矿物内微量元素含量}}{\text{岩石内微量元素含量}}$$

5. 微量元素标准化、有关参数及其应用

1）标准化值

$$\text{标准化值}=\frac{\text{微量元素在岩石（矿石）内的含量（质量分数）}}{\text{球粒陨石内微量元素含量（质量分数）}}$$

表 18-6 微量元素在岩石中的含量（%）[①]

元素	石陨石（球粒陨石）	超镁铁质岩（纯橄榄岩）	镁铁质岩（玄武岩、辉长岩等）	中性岩（闪长岩、安山岩）	酸性岩（花岗岩、花岗闪长岩）	沉积岩（粘土岩和页岩）	两份酸性岩加一份镁铁质岩
Li	3×10^{-4}	5×10^{-5}	1.5×10^{-3}	2×10^{-3}	4×10^{-3}	6×10^{-3}	3.2×10^{-3}
Be	3.6×10^{-4}	2×10^{-5}	4×10^{-5}	1.8×10^{-4}	5.5×10^{-4}	3×10^{-4}	3.8×10^{-4}
B	2×10^{-4}	1×10^{-4}	5×10^{-4}	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1×10^{-2}	1.2×10^{-3}
Sc	6×10^{-4}	5×10^{-4}	2.4×10^{-3}	2.5×10^{-4}	3×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
Ti	5×10^{-2}	3×10^{-2}	0.9	0.8	0.23	0.45	0.45
V	7×10^{-3}	4×10^{-3}	2×10^{-2}	1×10^{-2}	4×10^{-3}	1.3×10^{-2}	9×10^{-3}
Cr	2.5×10^{-1}	2×10^{-1}	2×10^{-2}	5×10^{-3}	2.5×10^{-3}	1×10^{-2}	8.3×10^{-3}
Co	8×10^{-2}	2×10^{-2}	4.5×10^{-3}	1×10^{-3}	5×10^{-4}	2×10^{-3}	1.8×10^{-3}
Ni	1.35	2×10^{-1}	1.6×10^{-2}	5.5×10^{-3}	8×10^{-4}	9.5×10^{-3}	5.8×10^{-3}
Ga	3×10^{-4}	2×10^{-4}	1.8×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	3×10^{-3}	1.9×10^{-3}
Ge	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.4×10^{-4}	2×10^{-4}	1.4×10^{-4}
As	3×10^{-5}	5×10^{-5}	2×10^{-4}	2.4×10^{-4}	1.5×10^{-4}	6.6×10^{-4}	1.7×10^{-4}
Se	1×10^{-3}	5×10^{-6}	5×10^{-6}	5×10^{-6}	5×10^{-6}	6×10^{-5}	5×10^{-6}
Rb	5×10^{-4}	2×10^{-4}	4.5×10^{-3}	1×10^{-2}	2.0×10^{-2}	2×10^{-2}	1.5×10^{-2}
Sr	1×10^{-3}	1×10^{-3}	4.4×10^{-2}	8×10^{-2}	3×10^{-2}	4.5×10^{-2}	3.4×10^{-2}
Y	8×10^{-5}	—	2×10^{-3}	—	3.4×10^{-3}	3×10^{-3}	2.9×10^{-3}
Zr	2×10^{-3}	3×10^{-3}	1×10^{-2}	2.6×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	1.7×10^{-2}
Nb	3×10^{-5}	1×10^{-4}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}	2×10^{-3}
Ru	1×10^{-4}	—	—	—	—	—	—
Rh	1.9×10^{-5}	—	—	—	—	—	—
Pd	1×10^{-4}	1.2×10^{-5}	1.9×10^{-6}	—	1×10^{-6}	—	1.3×10^{-6}

续表

元素	石陨石（球粒陨石）	超镁铁质岩（纯橄榄岩）	镁铁质岩（玄武岩辉长岩等）	中性岩（闪长岩、安山岩）	酸性岩（花岗岩、花岗闪长岩）	沉积岩（粘土岩和页岩）	两份酸性岩加一份镁铁质岩
Ag	9.4×10^{-6}	5×10^{-6}	1×10^{-5}	7×10^{-6}	5×10^{-6}	1×10^{-6}	7×10^{-6}
Cd	1×10^{-5}	5×10^{-6}	1.9×10^{-5}	—	1×10^{-5}	3×10^{-5}	1.3×10^{-5}
In	1×10^{-7}	1.3×10^{-6}	2.2×10^{-6}	—	3.6×10^{-5}	5×10^{-6}	2.5×10^{-5}
Sn	1×10^{-4}	5×10^{-5}	1.5×10^{-4}	—	3×10^{-4}	1×10^{-3}	2.5×10^{-4}
Sb	1×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	2×10^{-5}	2.6×10^{-5}	2×10^{-4}	5×10^{-5}
Te	5×10^{-5}	1×10^{-7}	1×10	1×10^{-7}	1×10^{-7}	1×10^{-6}	1×10^{-7}
Cs	1×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	—	5×10^{-4}	1.2×10^{-3}	3.7×10^{-4}
Ba	6×10^{-4}	1×10^{-4}	3×10^{-2}	6.5×10^{-2}	8.3×10^{-2}	8×10^{-2}	6.5×10^{-2}
La	3×10^{-5}	—	2.7×10^{-3}	—	6×10^{-2}	4×10^{-3}	2.9×10^{-3}
Ce	5×10^{-5}	—	4.5×10^{-4}	—	1×10^{-2}	5×10^{-3}	7×10^{-3}
Pr	1×10^{-5}	—	4×10^{-4}	—	1.2×10^{-3}	5×10^{-4}	9×10^{-4}
Nd	6×10^{-5}	—	2×10^{-3}	—	4.6×10^{-3}	2.3×10^{-3}	3.7×10^{-3}
Sm	2×10^{-5}	—	5×10^{-4}	—	9×10^{-4}	6.5×10^{-4}	8×10^{-4}
Eu	8×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-4}	—	1.5×10^{-4}	1×10^{-4}	1.3×10^{-4}
Gd	4×10^{-5}	—	5×10^{-4}	—	9×10^{-4}	6.5×10^{-4}	8×10^{-4}
Tb	5×10^{-6}	—	8×10^{-5}	—	2.5×10^{-4}	9×10^{-5}	4.3×10^{-4}
Dy	3.5×10^{-5}	5×10^{-6}	2×10^{-4}	—	6.7×10^{-4}	4.5×10^{-4}	5×10^{-4}
Ho	7×10^{-6}	—	1×10^{-4}	—	2×10^{-4}	1×10^{-4}	1.7×10^{-4}
Er	2×10^{-5}	—	2×10^{-4}	—	4×10^{-4}	2.5×10^{-4}	3.3×10^{-4}
Tm	4×10^{-6}	—	2×10^{-5}	—	3×10^{-5}	2.5×10^{-5}	2.7×10^{-5}
Yb	2×10^{-5}	—	2×10^{-4}	—	4×10^{-4}	3×10^{-4}	3.3×10^{-4}
Lu	3.5×10^{-6}	—	6×10^{-5}	—	1×10^{-4}	7×10^{-5}	8×10^{-5}
Hf	5×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}	6×10^{-4}	1×10^{-4}
Ta	2×10^{-6}	1.8×10^{-6}	4.8×10^{-5}	7×10^{-5}	3.5×10^{-4}	3.5×10^{-4}	2.5×10^{-3}
Re	8×10^{-8}	—	7.1×10^{-8}	—	6.7×10^{-8}	—	7×10^{-8}
Os	5×10^{-5}	—	—	—	—	—	—
Ir	4.8×10^{-5}	—	—	—	6.3×10^{7}	—	—
Pt	2×10^{-4}	2×10^{-5}	1×10^{-5}	—	—	—	—
Au	1.7×10^{-5}	5×10^{-7}	4×10^{-7}	—	4.5×10^{-7}	1×10^{-7}	4.3×10^{7}
Hg	3×10^{-4}	1×10^{-6}	9×10^{-6}	—	8×10^{-6}	4×10^{-5}	8.3×10^{-6}
Tl	1×10^{-7}	1×10^{-6}	2×10^{-5}	5×10^{-5}	1.5×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}
Bi	3×10^{-7}	1×10^{-7}	7×10^{-7}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	9×10^{-7}
Th	4×10^{-6}	5×10^{-7}	3×10^{-4}	7×10^{-4}	1.8×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1.3×10^{-3}
U	1.5×10^{-6}	3×10^{-7}	5×10^{-5}	1.8×10^{-8}	3.5×10^{-4}	3.2×10^{-4}	2.5×10^{-4}

①据维诺格拉多夫，1962。

以标准化值为纵坐标，以稀土元素原子序数为横坐标等距排列，绘出各稀土元素标准化值点相连的连线，此图解称为稀土元素的分布模式。标准化就是统一尺度化。稀土元素标准化可用球粒陨石内稀土元素含量作为尺度，也可以某区域页岩、超镁铁质岩内稀土元素含量为尺度。稀土元素标准化数值见表 18-7。

表 18-7 稀土元素 REE 标准化数据[①] (10^{-6})

标准名称	Leedy 球粒陨石	9 个球粒陨石平均值	22 个球粒陨石和 9 个球粒陨石组合样的 26 次测定平均	20 个球粒陨石平均	40 个北美页岩平均值	推荐值
La	0.378	0.33±0.013	0.32	0.30±0.06	32 (31.5)*	0.310
Ce	0.976	0.88±0.01	0.94	0.84±0.18	73 (66.5)*	0.808
Pr	(0.138)	0.112±0.005	0.12	0.12±0.02	7.9	0.122
Nd	0.716	0.60±0.01	0.60	0.58±0.13	33 (27.0)*	0.600
Sm	0.230	0.181±0.006	0.20	0.21±0.04	5.7 (5.9)	0.195
Eu	0.0866	0.069±0.001	0.073	0.074±0.015	1.24 (1.18)*	0.0735
Gd	0.311	0.249±0.011	0.31	0.32±0.07	5.2	0.259
Tb	(0.0568)	0.047±0.001	0.050	0.049±0.010	0.85 (0.79)*	0.0474
Dy	0.390	0.317±0.005	0.31	0.31±0.07	5.8	0.322
Ho	(0.0868)	0.070±0.001	0.073	0.073±0.014	1.04	0.0718
Er	0.255	0.200±0.009	0.21	0.21±0.04	3.4	0.210
Tm	(0.0399)	0.030±0.002	0.033	0.033±0.007	0.50	0.324
Yb	0.219	0.200±0.007	0.19	0.17±0.03	3.1 (2.97)*	0.209
Lu	0.0387	0.034±0.002	0.031	0.031±0.005	0.48 (0.44)*	0.0332
文献	增田彰正	L. A. Haskin	A. G. Herrman	L. A. Haskin	L. A. Haskin	W. V. Boynton, 1984

①据赵振华 1985 年资料，星号表示 1984 年新测定数据。

2) δEu 值、δCe 值

$$\delta Eu=\frac{Eu_N}{Eu^*}=\frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N\cdot Gd_N}}$$

$$Eu^*=10^{\frac{1}{2}(\lg Sm_N+\lg Gd_N)}$$

$$\delta Ce=\frac{Ce_N}{Ce^*}=\frac{Ce_N}{\sqrt{La_N\cdot Pr_N}}$$

$$Ce^*=10^{1/2(\lg La_N+\lg Pr_N)}$$

式中 Eu_N、Sm_N、Ce_N……分别为 Eu、Sm、Ce……的实测值的球粒陨石标准化值。

δEu>1 为正异常，δEu<1 为负异常；δEu=1 无异常。据 δEu 值可以划分岩石类型，区分 I 型、S 型花岗岩。δEu 值是蚀变-交代岩的分带标志，也是恢复变质岩原岩类型的标志。

3) $\sum Ce/\sum Y$、LREE/HREE、$(La/Yb)_N$、$(Ce/Yb)_N$、$(La/Ln)_N$、$(La/Sm)_N$、$(Gd/Yb)_N$ 值

ΣCe、LREE为轻稀土总量，ΣY、HREE为重稀土总量。$(La/Yb)_N$、$(Ca/Yb)_N$分别为La、Yb、Ce等稀土元素含量以球粒陨石标准化后的比值。依此数值可以研究稀土元素在成岩成矿作用、变质作用中的分馏和溶化过程，划分岩石、岩套、含矿岩系类型。例如，若$(La/Yb)_N$大于1，标准化图解中分布曲线向右倾斜，则指示富集轻稀土元素（酸性岩类岩石）；若$(La/Yb)_N$等于1，曲线为水平线，属球粒陨石型（大洋拉斑玄武岩、科马提岩等）；若$(La/Yb)_N$小于1，为轻稀土亏损型（富钙、铝的尖晶石和石榴子石二辉橄榄岩等岩石）。应用$(La/Sm)_N$比值可划分洋中脊玄武岩：$(La/Sm)_N$小于1为亏损型，$(La/Sm)_N$大于1为富集型，$(La/Sm)_N$等于1为过渡型。

4）矿物内稀土元素的分配值

单个稀土元素在矿物内所占稀土元素总量的质量分数（%），可以数值和图解表示。稀土元素在矿物内的分配有5种类别：①选择La的矿物，如铈铀钛铁矿；②选择Ce的矿物，如氟铈镧矿、氟碳铈矿、钛铌钙钛矿、独居石等；③选择Ce、Nd的矿物，如易解石；④选择Y的矿物，如褐钇铌矿、钍钇矿等；⑤综合选择的矿物，如钠铈磷灰石、褐帘石、硅铍钇矿等。

6. 稀土元素M型四分组效应

稀土元素的四分组效应最早是Peppard等人（1969）总结某些稀土离子的液-液萃取体系的分配比及分离因素的变化时提出的，指将稀土元素按其性质的相似变化分成四个元素一组的四个小组：La-Ce-Pr-Nd、Pm-Sm-Eu-Gd、Gd-Tb-Dy-Ho、Er-Tm-Yb-Lu。分布曲线可为W型和M型：W型的分布曲线在Dy和Yb处下凹，在Er处上凸；M型则相反，在Ce、Sm、Dy和Yb处上凸，在Nd、Gd和Er处下凹，Eu常亏损。Masuda等（1979、1982、1987）首先发现并通过实验证实各种天然的物质，包括灰岩、化石、藻类等海洋生物及硅质矿石和浅色花岗岩，都存在稀土元素的四分组效应。我国已有学者（李俊峰，1993）将稀土元素四分组效应用于湘西低温辉锑矿及稀有金属花岗岩的成因研究上。

7. "W"分布模式

应用科里尔等人的标准化方法，阿尔莱格勒等人（1968）研究了地壳中过渡元素的分布，即是对Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等元素在岩石或矿石内的含量，应用这些元素在球粒陨石内的含量（表18-6）进行标准化，再以标准化值为纵坐标，以Ti、V、Cr等元素的原子序数为横坐标，等距排列，绘出分布模式图。对地球上的岩石来说，图形以其像字母"W"而著称。可应用该模式研究岩浆岩、火山岩系、含矿岩系的分离作用，进行"W"分布模式对比，确定岩石演化序列和岩系类型。

8. 微量元素-花岗岩-古构造环境判别

J. P. Pearce等（1984）将花岗岩内微量元素的丰度与构造环境、物质来源三者联系起来研究花岗岩类岩石的成因、花岗岩的物质-构造演化，以洋脊花岗岩微量元素含量为尺度（该含量是由平均洋中脊玄武岩的元素含量经瑞利分离结晶作用的计算值）计算了分配系数（D）（表18-8）。

以计算所得出的洋脊花岗岩值为标准，将不同类型花岗岩K_2O及Rb、Ba、Th、Ta、Nb、Ce、Hf、Zr、Sm、Y、Yb等微量元素分析数据标准化，作图。Pearce等（1984）将花岗岩分为三大类：火山弧型花岗岩（VAG）、板内花岗岩（WPG）、碰值花岗岩（COLG）。不同类型花岗岩具有不同的标准化模式及不同的分布区域。

表 18-8　用于计算"洋脊花岗岩"的洋中脊玄武岩及总分配系数（*D*）表

成　分	K_2O (%)	Rb (10^{-6})	Ba (10^{-6})	Th (10^{-6})	Ta (10^{-6})	Nb (10^{-6})	Ce (10^{-6})	Hf (10^{-6})	Zr (10^{-6})	Sm (10^{-6})	Y (10^{-6})	Yb (10^{-6})
洋中脊玄武岩 (MORB)	0.10	1.0	12.5	0.20	0.20	3.0	10.0	2.4	90	3.3	30	3.4
D	0.01	0.01	0.01	0.01	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.25	0.4	0.4
洋脊花岗岩	0.4	4	50	0.8	0.7	10	35	9	340	9	70	80

9．微量元素对及其应用

微量元素与相关常量元素的比值是地壳物质演化、成岩成矿作用的标志，是划分矿床类型、岩石类型，研究矿床地球化学原生晕，划分成矿区（带），对比地层，恢复变质岩的原岩类型等的基本参数。微量元素与常量元素相关元素对可分为以下四类。

（1）与花岗岩类有关的微量元素对　Rb/Cs、K/Rb、K/Cs、Zr/Hf、Nb/Ta、∑Ce/∑Y、Sr/Ba、Ge/Si、Tl/K。

（2）与超镁铁质岩、镁铁质岩有关的微量元素对　Ni/Co、Ti/V、Ni/Cr、Ba/Ti、La/Ti、Ca/Ti、La/Sm、Zr/Ti、Cr/Mg。

（3）与金属矿床硫化物矿床有关的微量元素对　Ga/In、Re/Os、Se/Te、In/Fe、Cd/Zn、Tl/Hg、Ge/Ga、In/Sn、Nb/Sn。

（4）与沉积矿床有关的微量元素对　Ga/Al、B/Ga、Ni/Co、Tl/Mn、Ge/Fe、Cd/Ca、In/Fe。

10．微量元素相关性及判别式

矿床围岩、蚀变-交代岩、矿石内微量元素与常量元素相关值的计算和判别式的确定，是划分蚀变带、确定矿床类型、研究成矿物质来源的重要信息。

应用相关分析、聚类分析、判别分析、点群分析等数学地质方法对含矿岩系、岩石、矿石内的微量元素、常量元素进行对比、分类，建立判别式，提出成岩成矿、微量元素时空演化的数学模型，是研究微量元素地球化学的重要课题。

第三节　微量元素地球化学在矿床地球化学应用中的发展趋势

1．微量元素在矿床地球化学中的应用研究领域在不断扩大，现已不只是研究矿床岩石、矿物内微量元素的分布、分配及时空演化，当前已将成岩、成矿作用中微量元素性状的研究与地壳物质、岩石圈演化研究结合起来，通过研究宇宙物质、海洋沉积、大洋-大陆演化、生物圈及气圈的演化来研究微量元素的来源、形成、分散、富集规律。

2．加强微量元素在成岩、成矿作用中熔融体、流体、固相-流体中的分布、分配的实验研究，从而确定分配参数，建立地质温度计、地质压力计，对加深微量元素在成岩、成矿作用中的分布、分配、演化规律的认识有着重要的意义。

3. 加强微量元素在地球物质、矿床岩石、矿石矿物内的丰度、共生组合、演化序列的研究，进行微量元素丰度值的系统计算机计算，应用数学地质方法建立微量元素时、空、地球化学模型是重要的研究课题。

4. 加强微量元素地球化学与物理化学、晶体化学、胶体化学、冶金学、有机地球化学等多学科的渗透研究对提高微量元素地球化学研究的理论水平，有指导意义。

5. 加强实地考查，加强对近代火山作用、海洋沉积作用、生物作用、大气物质演化成果的分析，有助于探索成岩、成矿作用中微量元素的存在形式和演化规律。

6. 对微量元素的分布、分配、存在形式的研究是矿床地球化学研究的中心课题。利用近代物理化学、晶体化学、原子-放射物理学的新成果，加强微粒、微量、微区的矿相学、电子探针、同步辐射、电镜、质谱-同位素等新方法、新技术的应用研究，对提高微量元素地球化学研究水平有着重要的现实意义。

7. 矿床内微量元素的含量、分布对矿石、尾矿的综合利用、综合评价有着重要的意义。有的微量元素（稀土元素、镉、锗、铊、铼等）就是有用资源，可以进行综合回收和利用，同时这种回收和利用可促进矿床环境地球化学的研究。

8. 目前微量元素地球化学出现了三个不同方面的综合研究方向：①与地球科学内各学科的综合研究；②与冶金学、选矿学间的综合研究；③与火山学、海洋学、宇宙-陨石学相结合的综合研究。这三方面的共同基础是现代物理化学、数学的新成就和新实验技术、方法，利用这些技术和方法可以充实、促进、提高微量元素地球化学的发展和研究，开拓微量元素研究的新领域、新方向。

第十九章　同位素研究在矿床地球化学中的应用

对矿床地球化学研究所取得的进展，同位素地球化学起了很重要的作用，不管是放射性同位素还是稳定同位素研究，在矿床学研究中都是不可缺少的。同位素研究与矿床学结下了不解之缘，它成为确定成矿作用的物理化学条件、成矿流体的类型和来源、成矿物质来源、矿床成矿时代和指导找矿的重要手段。

第一节　在确定成矿作用物理化学条件方面的应用

准确确定成矿作用的物理化学条件对揭示成矿作用规律、划分矿床成因类型、指导找矿都具有重要意义。

一、同位素地质温度计

与包裹体测温相比，同位素地质温度测定有一个明显的优点，那就是无须对所求得的温度进行压力校正。因为同位素分馏不受压力的影响，即与地质作用过程中的压力无关。同位素地质温度测定已成为确定矿床成矿温度的重要方法。氧、硫、碳、氢同位素都可用于确定成矿温度。

同位素交换反应平衡常数 K 是热力学温度 T 的函数，这是进行同位素平衡计温的理论基础。通过实验测定、理论计算或经验，获得了一系列用于同位素地质计温的分馏标定曲线及与其有关的方程式。同位素地质温度计方程为：

$$1000\ln\alpha = A\ (10^6 T^{-2})\ + B \tag{19-1}$$

其中，α 为分馏系数，A 和 B 为方程系数，T 为热力学温度。根据同位素计温方程，只要测出共生矿物对各自的同位素组成，就可计算出其同位素平衡温度。

（一）硫同位素地质温度计

表 19-1 列出了研究得较深入的共生硫化物对硫同位素平衡分馏方程。

从表 19-1 可以看出，不同研究者所给出的硫化物对硫同位素平衡分馏方程存在差异，看来 Czamanske（1974）给出的方程较合理。

Ault 和 Kulp（1960）给出的共生硫酸盐和硫化物硫同位素平衡分馏方程为：

$$1000\ln\alpha_{硫酸盐-硫化物} = 5.07\times10^6 T^{-2} + 6.33 \tag{19-2}$$

含有黄铁矿、闪锌矿、方铅矿这三种共生硫化物的样品可用黄铁矿-闪锌矿-方铅矿系统硫同位素地质温度计来测定成矿温度，即只要测出这三种矿物彼此之间的 $\Delta^{34}S$，就可以从图 19-1 中得到其硫同位素平衡温度（据 Kajiwara 等，1969）。

值得注意的是，共生矿物对之间硫同位素分馏强度随温度变化的灵敏度是不同的，其

表 19-1　某些共生硫化物对硫同位素平衡分馏方程

矿物对	分馏函数方程	参考文献
闪锌矿-方铅矿	$1000\ln\alpha_{闪锌矿-方铅矿}=7.0\times10^5T^{-2}$	Czamanske, 1974
	$1000\ln\alpha_{闪锌矿-方铅矿}=8.0\times10^5T^{-2}$	Kajiwara, 1971
	$1000\ln\alpha_{闪锌矿-方铅矿}=6.6\times10^5T^{-2}$	Grootenboer, 1969
	$1000\ln\alpha_{闪锌矿-方铅矿}=7.8\times10^5T^{-2}$	Hulston, 1970
黄铁矿-方铅矿	$1000\ln\alpha_{黄铁矿-方铅矿}=9.3\times10^5T^{-2}$	Rye, 1974
	$1000\ln\alpha_{黄铁矿-方铅矿}=1.1\times10^6T^{-2}$	Kajiwara, 1971
黄铁矿-黄铜矿	$1000\ln\alpha_{黄铁矿-黄铜矿}=4.5\times10^5T^{-2}$	同上
黄铜矿-方铅矿	$1000\ln\alpha_{黄铜矿-方铅矿}=6.5\times10^5T^{-5}$	同上
黄铁矿-磁黄铁矿（或闪锌矿）	$1000\ln\alpha_{黄铁矿-磁黄铁矿}=3.0\times10^5T^{-2}$	同上

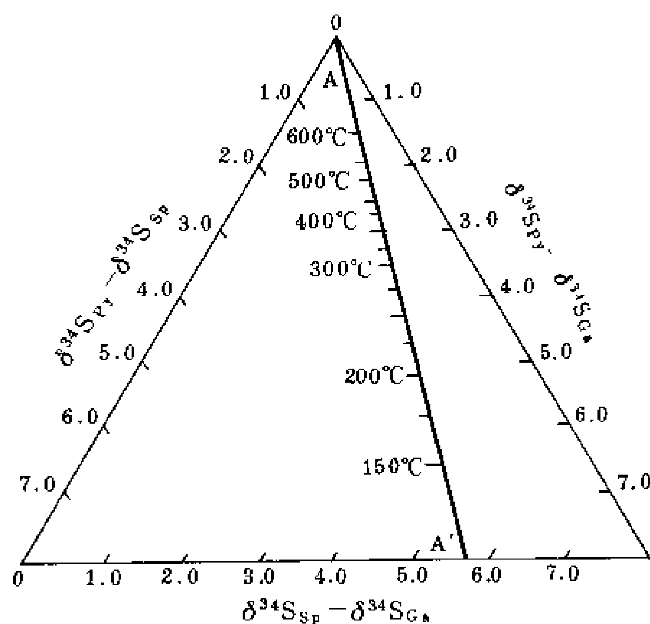


图 19-1　黄铁矿-闪锌矿-方铅矿系统硫同位素地质温度计

顺序为：硫酸盐-硫化物对≫黄铁矿-方铅矿对＞闪锌矿（磁黄铁矿）-方铅矿对＞黄铁矿-黄铜矿对＞黄铁矿-闪锌矿对。在条件许可时，尽量用灵敏度高的矿物对进行硫同位素平衡温度计算。

（二）氧同位素地质温度计

表 19-2 列出了某些共生矿物氧同位素平衡分馏方程。

表 19-2　某些共生矿物氧同位素平衡分馏方程

矿物对	A[①]	B[①]	参考文献
石英-磁铁矿	5.57	0	Bottinga 和 Javoy, 1973
石英-斜长石	0.97～1.4β[②]	0	同上
石英-白云母	2.20	−0.60	同上
斜长石-白云母	1.23～1.04β	−0.60	同上
斜长石-辉石	1.700～1.04β	0	Bottinga 和 Javoy, 1975
斜长石-橄榄石	2.94～1.04β	0	同上
斜长石-石榴子石	1.91～1.04β	0	同上
斜长石-角闪石	2.178～1.04β	−0.30	同上
斜长石-黑云母	2.720～1.04β	−0.60	同上
斜长石-钛铁矿	4.320～1.04β	0	同上
斜长石-磁铁矿	4.600～1.04β	0	Bottinga 和 Javoy, 1973
辉石-橄榄石	1.24	0	Bottinga 和 Javoy, 1975
辉石-石榴子石	0.21	0	同上

①A 和B 为方程系数，$1000\ln\alpha = A(10^6T^{-2}) + B$，其中 T 为热力学温度；②β 为长石中钙长石的克分子数。张理刚（1989）给出石英-锡石氧同位素平衡分馏方程 $1000\ln\alpha_{石英-锡石} = 3.11\times10^6T^{-2} + 1.63$（500～370℃）和 $1000\ln\alpha_{石英-锡石} = 0.71\times10^6T^{-2} + 7.2$（370～250℃）。

（三）碳同位素地质温度计

Bottinga（1969）计算了含有方解石、二氧化碳、石墨和甲烷各对组分的碳同位素系统的分馏系数，并绘出图 19-2。测得共生含碳物质的硫同位素组成后，可从图 19-2 查得碳同位素平衡温度。

从图 19-2 可以看出，石墨-甲烷、CO_2-甲烷对用于碳同位素平衡温度计算是比较理想的。

（四）氢同位素地质温度计

对氢同位素地质温度计的研究和应用与对硫和氧同位素地质温度计的相比是比较薄弱的。Suzuoki 和 Epstein（1976）给出了下列氢同位素计温方程：

$$1000\ln\alpha_{白云母-水} = -22.1\times10^6T^{-2} + 19.1 \tag{19-3}$$

$$1000\ln\alpha_{黑云母-水} = -21.3\times10^6T^{-2} - 2.8 \tag{19-4}$$

$$1000\ln\alpha_{角闪石-水} = -23.9\times10^6T^{-2} + 7.9 \tag{19-5}$$

上述方程的适用温度范围为 450℃ 到 800℃。现有实验资料表明，在 450～800℃

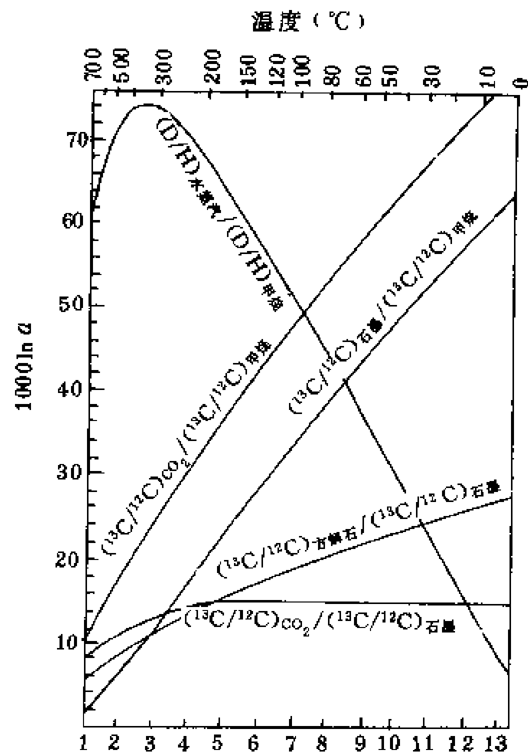


图 19-2　石墨、方解石、CO_2、甲烷和水蒸汽各对组分间的碳同位素交换反应的计算分馏系数
（据 Bottinga，1969，简化）

温度范围内云母-角闪石类矿物群的两种氢硅酸盐矿物之间氢同位素分馏系数不受温度影响；在 Suzuoki 和 Epstein（1976）给出的各种云母和角闪石类矿物的分馏系数与温度（$1000\ln\alpha$ 与 $1/T^2$）坐标图上，不同曲线具有平行性质，即它们的曲线斜率大致相等。因此，两种共生氢矿物原则上不能用来进行氢同位素计温。

Bottinga（1969）详细计算了各种温度下水、氢气和甲烷之间的分馏系数，可从文献中查到。

要想得到可靠的同位素平衡温度，必须对所测定的样品进行光片、薄片鉴定，去掉不适宜的样品，还要进行同位素平衡检查，具体做法可参阅中国科学院地球化学研究所同位素地球化学研究室编的“稳定同位素地球化学讲义”。

二、T、f_{O_2}、pH 等对硫和碳同位素组成的影响

矿床热液矿物的硫和碳同位素组成严格地受热液的 f_{O_2}、pH 以及热液的温度和硫与碳的同位素组成（$\delta^{34}S_{\Sigma S}$和 $\delta^{13}C_{\Sigma C}$）的控制。Sakai（1968）首先对热液矿物的同位素组成代表热液的同位素组成这个假设提出怀疑；Ohmoto（1972）发展了 Sakai 所进行的研究工作，其《热液矿床中硫和碳的同位素系统》为这一研究领域的经典著作。

矿液中硫（或 f_{S_2}）和碳（或 f_{CO_2}）的浓度限制了热液矿物 $\delta^{34}S$ 值和 $\delta^{13}C$ 值的变化范围。从富硫和富碳溶液中沉淀的含硫和含碳矿物可以比从贫硫和贫碳溶液中沉淀的矿物有较大范围的 $\delta^{34}S$ 和 $\delta^{13}C$ 值。

在某一个矿床中，硫化物 $\delta^{34}S$ 值和碳酸盐矿物 $\delta^{13}C$ 值的变化形式可以指示矿液的相对氧化态：变化的 $\delta^{34}S$ 值及单一的 $\delta^{13}C$ 值可能表示矿物是在较高的 f_{O_2} 条件下沉淀的；单一的 $\delta^{34}S$ 值及单一的 $\delta^{13}C$ 值表示中等的 f_{O_2} 条件；单一的 $\delta^{34}S$ 值及变化的 $\delta^{13}C$ 值表示较低的 f_{O_2} 条件。

Ohmoto 的研究为我们提供了根据矿床的硫和碳同位素组成来确定矿石沉淀的化学环境的途径。通过研究某一矿床中的 $\delta^{34}S$ 和 $\delta^{13}C$ 值，我们能估算出矿液的相对氧化态。图 19-3 将 250℃、离子强度 I 为 1.0 时的 $\delta^{34}S$ 等值线和 $\delta^{13}C$ 等值线位置与 Fe-S-O 矿物、石墨、方解石及绢云母的稳定范围进行了对比。在大多数热液矿床（150～400℃）中，绢云母是一种常见的脉石矿物，因此我们可以推测，成矿时热液中相应的 pH 值应在绢云母稳定区内，这一 pH 值区域可按氧化态分为五个区间（图 19-3）。每个区间均有特征的 $\delta^{34}S$ 和 $\delta^{13}C$ 值组合与矿物组合（表 19-3）。墨西哥的布罗维登夏铅锌矿床和秘鲁的卡萨帕尔卡矿的铅 锌矿床与侵入体有密切关系，在整个矿体中，热液矿物的硫和碳同位素组成都很单一。这表明，这些矿床是在中等 f_{O_2} 条件下，即在图 19-3 中区域③的条件下形成的。

图 19-3 中 I 点是在 $t=250℃$，$f_{O_2}=10^{-37}$ 和 pH = 3 时岩浆来源的热液在该图中的坐标点。在成矿过程中，溶液可能遵循三条简单途径演化。

布罗维登夏铅锌矿床可作为途径 A 的例子（图 19-3），矿体产在花岗闪长岩株附近的灰岩中，整个矿化阶段均富含黄铁矿，在矿化晚期出现方解石，热液矿物的硫和碳同位素成分很单一。这一途径适用于溶液与富含长石和云母的花岗岩或灰岩相遇的情况。途径 B 朝向右上方，结束于区域②。这一途径代表途径 A 在 f_{O_2} 增大时的情况。溶液 f_{O_2} 的变大可由溶液与富含赤铁矿和磁铁矿的主岩反应、与含氧雨水混合和氢的选择性丢失等原因引起。在矿化作用晚期可出现硫酸盐矿物。由这种溶液形成的碳酸盐的 $\delta^{13}C$ 值比较单一，

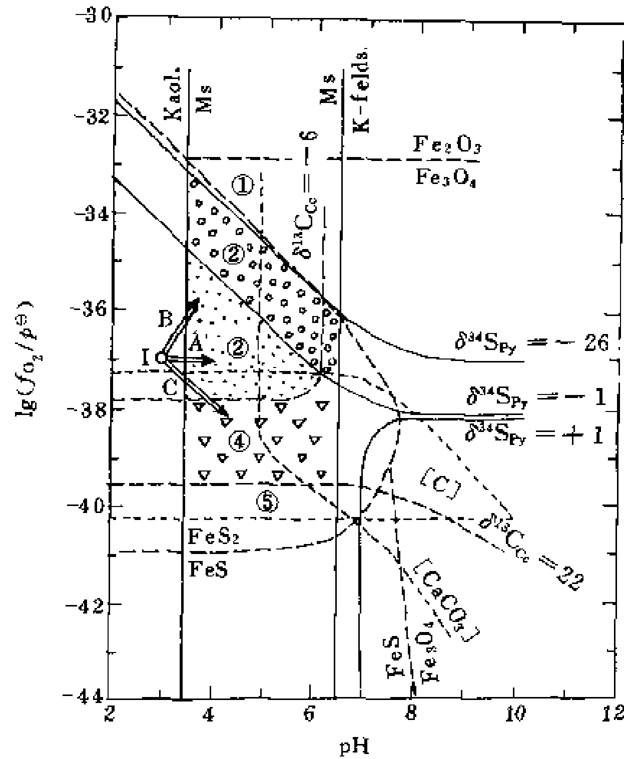


图 19-3　$\delta^{13}S$等值线、$\delta^{13}C$等值线与Fe-S-O矿物、方解石、石墨及绢云母（白云母）稳定范围之间f_{O_2}-pH关系比较图（$t=250℃$，I（离子强度）$=1.0$）

（据Ohmoto，1972）

图中显示了：

——$\delta^{34}S_{\Sigma S}=0‰$时，黄铁矿的$\delta^{34}S$等值线；

——$\delta^{13}C_{\Sigma C}=-5‰$时（原生碳的可能值），方解石的$\delta^{13}C$等值线；

——$m_{K^+}=0.001mol/kg$时白云母-钾长石界线与$m_{K^+}=0.1mol/kg$时高岭土-白云母界线，由于在成矿溶液中m_{K^+}很少超过0.001mol/kg，因而在图中的白云母范围是最大稳定范围；

——$m_{\Sigma S}=0.01mol/kg$时，Fe-S-O体系矿物界线；

——$m_{\Sigma C}=1mol/kg$时，方解石和石墨稳定范围。

Py—黄铁矿；Cc—方解石

但含硫矿物的$\delta^{34}S$有向晚期降低的趋势。途径C朝向右下方，结束于区域④，是途径A在f_{O_2}降低时的结果。溶液f_{O_2}的降低可由其与富含铁镁矿物（即被“FeO”还原）、石墨或有机碳的围岩反应而引起。由这些溶液形成的硫化物具有单一的$\delta^{34}S$值，而碳酸盐的$\delta^{13}C$值可表现出往矿化作用晚期增大的趋势。将这三种途径结合起来可以解释很多“岩浆”矿床中硫和碳同位素比值的变化。

加拿大西北边区的爱科贝铀-镍-钴-铜矿床是一个用图19-3来解释其硫化物的硫同位素组成和矿物组合的成功例子。该矿床硫化物的$\delta^{34}S$值在早期阶段为$-22‰$，而在晚期阶段为25‰。矿石和脉石的矿物组合也同时从赤铁矿+石英、钴-镍砷华+自然银、螺状硫银矿、白铁矿、螺状硫银矿+方铅矿+闪锌矿+黄铜矿+斑铜矿+白云石变为自然银+

闪锌矿＋石英。假设矿液中 $\delta^{34}S_{\Sigma S}$ 为 25‰（可能为海水硫），而且矿液中的氧化态在 200℃左右的温度下随着时间的推移由区间 1 逐渐降至区间 4。这就可以很好地解释该矿床硫化物的硫同位素组成和矿物组合的上述变化。

把硫和碳同位素组成结合起来研究并考虑矿床的地质和矿物学资料，常常能够帮助我们确定矿液的物理化学参数（T、f_{O_2}、f_S、f_{CO_2} 等）和矿液的来源（根 据 $\delta^{34}S_{\Sigma S}$ 和 $\delta^{13}C_{\Sigma C}$ 来确定）以及矿石沉淀的机理。

表 19-3 矿石沉淀的化学环境与热液矿物 $\delta^{34}S$ 值和 $\delta^{13}C$ 值间的关系

区间	氧化势	可能的矿物组合	同位素组成：矿物的与溶液的相比较		f_{O_2} 和 pH 改变引起的同位素组成变化	
			$\delta^{34}S$	$\delta^{13}C$	$\delta^{34}S$	$\delta^{13}C$
1	高	重晶石、方解石	$\delta^{34}S_{重晶石} \simeq \delta^{34}S_{\Sigma S}$	$\delta^{13}C_{方解石} \simeq \delta^{13}C_{\Sigma C}$	单 ·	单一
2	↓	重晶石、黄铁矿、方解石	$\begin{cases}\delta^{34}S_{重晶石} > \delta^{34}S_{\Sigma S} \\ \delta^{34}S_{黄铁矿} < \delta^{34}S_{\Sigma S}\end{cases}$	$\delta^{13}C_{方解石} \simeq \delta^{13}C_{\Sigma C}$	变化	单一
3	↓	黄铁矿、磁黄铁矿、方解石	$\delta^{34}S_{黄铁矿} \simeq \delta^{34}S_{\Sigma S}$	$\delta^{13}C_{方解石} \simeq \delta^{13}C_{\Sigma C}$	单一	单一
4	↓	黄铁矿、磁黄铁矿、方解石、石墨	$\delta^{34}S_{黄铁矿} \simeq \delta^{34}S_{\Sigma S}$	$\begin{cases}\delta^{13}C_{方解石} > \delta^{13}C_{\Sigma C} \\ \delta^{13}C_{石墨} < \delta^{13}C_{\Sigma C}\end{cases}$	单一	变化
5	低	磁黄铁矿	$\delta^{34}S_{磁黄铁矿} \simeq \delta^{34}S_{\Sigma S}$		单一	

在应用硫和碳同位素的 f_{O_2}-pH 值图解时，仅仅通过实验测定硫化物和碳酸盐的 $\delta^{34}S$ 和 $\delta^{13}C$ 值是很不够的，还需要通过气液包裹体和矿石与脉石矿物的矿物学研究来获得矿液的温度、氧和硫及二氧化碳的逸度、pH 值等参数。几种地质、地球化学方法的综合研究可以起到互相补充、互相验证的作用，单靠一种方法很难达到理想的效果。

第二节 成矿流体的氧和氢同位素组成

Craig（1961）所建立的大气降水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 之间的函数关系（$\delta D = 8\delta^{18}O + 10$）是一项开创性的研究成果，为后来用氢、氧 同位素组成来区分水的类型开辟了道路。1963 年在美国加利福尼亚州索尔顿海发现的含金属热卤水，一开始被视为是岩浆成因的水，后来，测定了其氢、氧同位素组成后确定这种热卤水有 95% 来自大气降水。

一、天然水的类型及其氢、氧同位素组成

对自然界水的类型的划分有不同的依据和原则，这里我们按水的成因来进行分类。按成因可分为海水、大气降水、同生水、建造水、初生水、变质水、岩浆水、热液水等等。在这些水中，海水和大气降水的氢、氧同位素组成是很特征的，可以清楚地与其他类型的水区别开来。其他类型水的氢、氧同位素组成受外来因素的影响较大，具有一定的不确定性。

1．海水

近代海水的 $\delta^{18}O$ 值和 δD 值都接近零。中、新生代大洋水同位素组成与现代海水近

似，$\delta^{18}O$ 值的变化小于 1‰，δD 的变化小于 10‰。蒸发作用和大量淡水的注入，会明显影响局部地区海水的同位素组成。

2. 大气降水

大气降水的 δD 与 $\delta^{18}O$ 的线性关系为：

$$\delta D = 8\delta^{18}O \pm 10 \tag{19-6}$$

大气降水的氢、氧同位素组成随纬度、高度、气温等的改变而发生明显变化。因为来自大气圈水的冷凝作用基本上是一个平衡过程，氢和氧的同位素分馏是呈比例的，因此大气降水的 δD 和 $\delta^{18}O$ 之间有线性关系。不同地区大气降水的 δD 与 $\delta^{18}O$ 方程式略有差别。

3. 初生水(juvenile water)

是指从未参加过水循环，在地球形成时就已存在的水。一般通过测量上地幔硅酸盐的氢、氧同位素组成来推断"初生水"的同位素组成，其 $\delta^{18}O$ 值大约为 7‰，δD 值大约为 −48‰。

4. 同生水和建造水

同生水是在沉积物形成时被圈闭在沉积物中的水，而建造水则泛指沉积物中的水，没有成因和年代的涵义。这种水的 δD 值与 $\delta^{18}O$ 值及含盐度均有较大变化。过去曾认为它基本上代表沉积时捕获的古水，主要是海水。后来发现很多建造水(包括油田卤水)不是从海水演化而来的，而是来自大气降水，也可以是一种埋藏在深部未经受变质的沉积岩的孔隙溶液。一些沉积盆地内的水的氢、氧同位素组成基本上沿着一条具有正斜率的线变化，这些线分别切割了大气降水线，切割点代表大气降水的同位素组成。

5. 变质水

它的同位素组成必须通过计算才能获得。典型的区域变质水的 δD 值的变化范围为 −20‰～−65‰，而 $\delta^{18}O$ 值则为 5‰～25‰。

6. 岩浆水

我们不能直接得到岩浆水，它的氢、氧同位素也要通过计算才能得到。不同的研究者给出的 δD 值和 $\delta^{18}O$ 值存在很明显的差别。多数人认为，把与"正常"岩浆平衡的水(原始岩浆水)的 δD 变化范围定为 −40‰～−80‰、$\delta^{18}O$ 值的变化范围定为 5.5‰～9.5‰是可以接受的。

7. 热液水

它可以是岩浆热液、大气降水热液、海水热液及变质热液等。现在所说的热液水已不具有成因意义，它可以是岩浆来源的气液，也可以是其他类型的水，还可以是两种或两种以上种类水的混合。热液水的氢、氧同位素组成是很复杂的，必须就具体的矿床作具体的分析。

另外，Sheppard 和 Charef(1986)指出自然界还有一种水叫有机水(organic water)。有机水的 D/H 比值通过脱水作用、脱氢作用、氧化作用和/或交换作用而直接或间接从有机物质、沥青、煤、油母岩、石油、天然气等转化而来。Dubessy 和 Ramboz(1986)指出，含有 NH_4 的云母的去稳定性(destabilization)也可以为这个体系提供"有机"氢。Sheppard 和 Charef 给出的有机水的氢同位素组成范围为：$-90‰ > \delta D > -250‰$。有机水的氧同位素组成可能受源区岩石的 $\delta^{18}O$ 值和交换温度控制，因此它的 $\delta^{18}O$ 值类似于建造

水或变质水。

各种水的氢、氧同位素组成的变化范围见图 19-4。

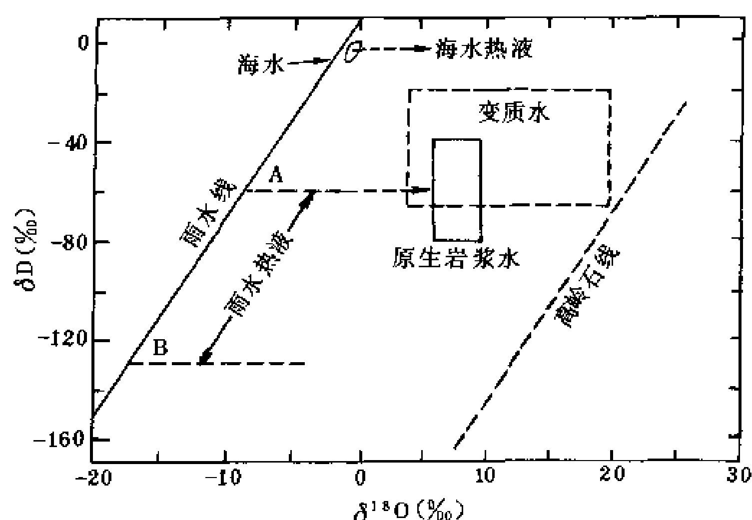


图 19-4 不同成因水的同位素组成变化略图

(据 Shepperd, 1979)

由于水、岩石间的同位素交换反应，水的^{18}O向右迁移，A 点和 B 点代表原始大气降水的同位素组成

二、成矿流体的氢、氧同位素组成

水是成矿流体的主体，准确测定成矿流体的稳定同位素组成对研究金属热液矿床的成因等具有重要意义。

我们可以通过下述方法来测定成矿流体的稳定同位素组成。

1. 矿物气液包裹体直接测定法

气液包裹体是成矿流体保留到现在的原始样品。我们设法将矿物气液包裹体从矿物中取出来，然后制备成可供质谱计测定同位素组成的样品。提取矿物气液包裹体中水的方法有球磨法、压碎法和真空爆破法、惰性气体爆破法，比较常用的是真空爆破法和压碎法。

应该注意的是，含氧矿物与它所包裹的水可发生同位素平衡再交换反应，造成所测定的包裹体的氧同位素组成不能完全反映原始含矿溶液的 $\delta^{18}O$ 值。因此，最好用不含该元素的主矿物来测定其同位素组成，如用闪锌矿来测定其包裹体的氧同位素组成。

根据矿物包裹体稳定同位素组成可以看出，成矿流体来源相同的两个矿床，或同一个矿床中的不同矿体以及同一种矿物的不同世代，其包裹体的均一温度及盐度范围可能比较宽，但包裹体的 δD 变化范围很窄。这说明，利用包裹体的氢同位素组成来讨论矿液来源，比其它物理化学参数更有效。液体包裹体的氢同位素组成较之氧同位素组成更能说明原始溶液的性质，这是由于岩石与矿物中氢的克原子数比水的小得多，交换作用对流体包裹体的氢同位素组成造成的影响很小。

在选择做矿物气液包裹体稳定同位素分析的样品时，要先进行光薄片镜下观察，选出没有次生包裹体的矿物作包裹体同位素分析 。

2. 同位素平衡温度计算法

该方法的原理是，基于在一定温度条件下从溶液中同时沉淀出的矿物的同位素组成及

矿物与残余溶液的同位素组成，处于平衡状态。只要获得某矿物与水的分馏标定曲线或有关公式，结合该矿物的同位素组成和生成温度资料，就能计算出该矿物沉淀时介质水的氢、氧同位素组成。水与岩石、矿物平衡的温度可用液体包裹体测温及其它矿物学方法求得，也可以由同位素地质温度计测定。根据求出的温度和测出的矿物的氢、氧同位素组成用相应的矿物-水同位素分馏方程式就可以计算出成矿溶液的氢、氧同位素组成。

不同研究者测定的或理论计算的平衡常数彼此有一定差异，而且实验测定的条件与实际地质作用过程不一定十分吻合，这些影响了稳定同位素计温和成矿流体的氢、氧同位素组成计算的准确度。今后仍然需要对同位素地质温标进行深入研究。

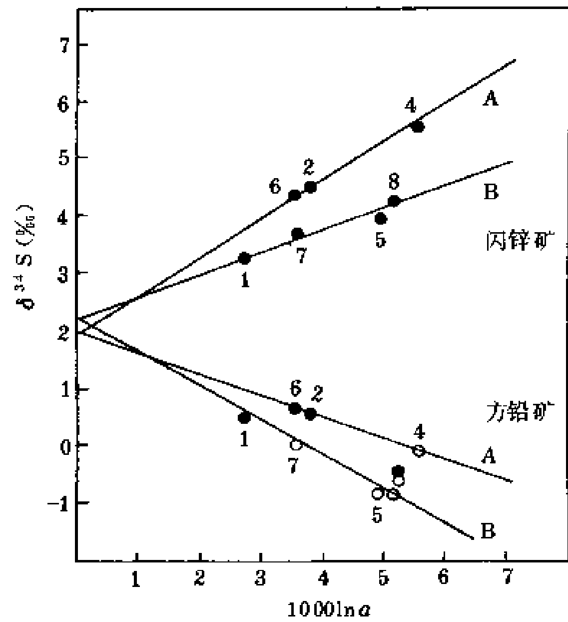


图 19-5　广西泗顶七号矿体 1000lnα 对 $\delta^{34}S_{闪锌矿}$ 和 $\delta^{34}S_{方铅矿}$ 的关系图

另外，还需要确定成矿流体的硫同位素组成。$\delta^{34}S$ 值在 0‰附近的硫化物不一定非得从系统总硫（$\delta^{34}S_{\Sigma S}$）的溶液中沉淀不可。例如，日本黑矿中硫化物的 $\delta^{34}S$ 值为 -6‰～8‰。经过对该矿床的硫同位素、矿物学与流体包裹体的详细研究得出，在黑矿石沉积条件下，只有 $\delta^{34}S$ 值为 20‰左右的硫源（即海水硫）才能产生观察到的硫化物的 $\delta^{34}S$ 值。热液系统总硫的 $\delta^{34}S$ 值是确定成矿溶液来源的重要参数。用共生硫化物平衡分馏图解法可以求得含矿热液的$\delta^{34}S_{\Sigma S}$值，如果矿物是在同位素平衡时共沉淀的，矿物中硫的同位素组成可以看作是温度和成矿溶液中硫同位素组成的函数。由于 lnα 是随 T^{-2} 变化的，所以在高温时所有的平衡常数大致相等，在这种情况下，从矿液中沉淀的所有矿物和化合物具有相同的硫同位素组成。用线性回归法把广西泗顶铅锌矿床矿石的闪锌矿和方铅矿的$\delta^{34}S$值数据点向高温方向外推得到该矿床成矿溶液的 $\delta^{34}S_{\Sigma S}$值为 2.0‰～2.2‰（图 19-5）。

上述各种类型的水，除初生水外，都可以作为某个矿床成矿流体的主体。通过对矿体中的矿物包裹体的较详细的氢、氧同位素分析和对围岩的氧同位素的分析可以确定成矿流体的类型。需要强调指出的是，大气降水在很多热液矿床，特别是金矿床中占据非常重要的地位。大气降水在对流循环和成矿过程中与围岩发生程度不同的同位素交换反应，造成复杂多变的氢、氧同位素组成。

一个矿床的成矿流体，在成矿的早期阶段和晚期阶段，其氢、氧同位素组成可以有很大差别。如我国江西大吉山石英脉型钨矿床，早期阶段成矿流体的 $\delta^{18}O_{H_2O}$值为 6.1‰～9.0‰，δD_{H_2O}值为 -51‰～-85‰，为岩浆水；而晚期阶段（碳酸盐阶段）成矿流体的 $\delta^{18}O_{H_2O}$值为 -9.8‰，δD_{H_2O}值为 -43‰，属于大气降水。秘鲁北部帕斯托布宜诺钨-贱金

属矿床热液流体的氢、氧同位素组成从成矿作用的早期阶段到晚期阶段也发生了很大变化。热液活动的早期阶段只与岩浆水有关，热液蚀变黑云母的氢、氧同位素组成与斑岩铜矿黑云母的相似，都是岩浆热液作用的结果。黑钨矿沉淀与 δD_{H_2O} 值和 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值下降有关（图 19-6），并且与温度和盐度的下降也有直接关系。这表明钨矿是在热液水以大气降水为主的时期沉淀的，是大气降水组分周期性地流入到矿脉系统中的结果。在晚期成矿阶段，δD 值变化很大，但 $\delta^{18}O$ 值近于恒定。Landis 和 Rye（1974）认为，这是大气降水深部循环的结果，$\delta^{18}O$ 值的变化为热液水与大量岩石的同位素交换反应所缓冲。在矿化作用的最晚期阶段，大气降水组分变成了主要的，其 δD 值下降到 $-110‰$ 以下。

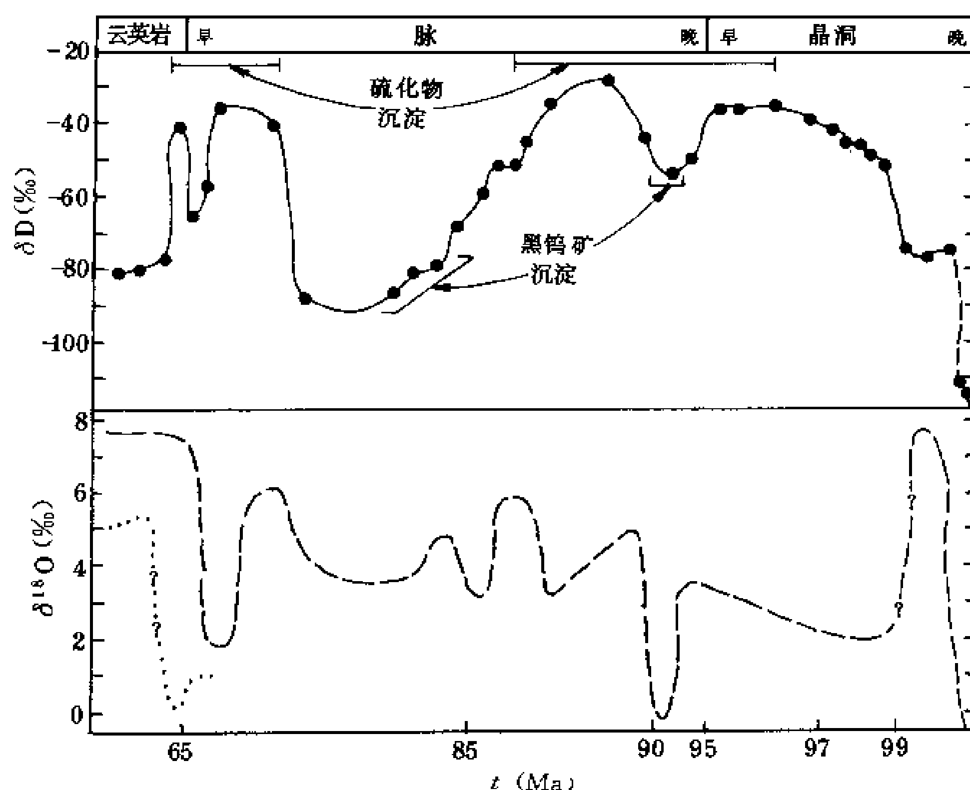


图 19-6　秘鲁帕斯托布宜诺钨-贱金属矿床的气液包裹体的水的 δD 值和计算的热液流体的 $\delta^{18}O$ 值随时间而变化的曲线

（据 Taylor，1979）

$\delta^{18}O$ 值曲线多少带有概括性的性质，点线 $\delta^{18}O$ 值是根据次生包裹体的沸腾温度得到的

在热液蚀变过程中，大气降水与围岩发生氧同位素交换反应，根据物质平衡可计算出任何大气降水-热液对流系统中所包含的水的总量：

$$W\delta^{i}_{H_2O} + R\delta^{i}_{岩石} = W\delta^{f}_{H_2O} + R\delta^{f}_{岩石}$$

其中 i 是“初始”的意思，f 是“最终”（交换后）的意思，W = 整个系统中大气降水氧的摩尔分数，R = 整个系统中岩石氧的摩尔分数。

如果 $\delta^{f}_{H_2O}$ 由热液与岩石的氧同位素平衡所决定，那么：

$$W/R = \frac{\delta^{f}_{岩石} - \delta^{i}_{岩石}}{\delta^{i}_{H_2O} - (\delta^{f}_{岩石} - \Delta)}$$

其中 $\Delta=\delta^{f}_{岩石}-\delta^{f}_{H_2O}$。

$\delta^{f}_{岩石}$值可通过直接测定蚀变岩石得到，$\delta^{i}_{岩石}$可由未受蚀变的岩石的“正常”值作出估计，或测定蚀变区外该类岩石的 $\delta^{18}O$。$\delta^{i}_{H_2O}$可通过测定蚀变矿物组合的 D/H 比值，然后用大气降水公式计算出来。我们可利用长石-水地质温度计来计算任何温度下的 Δ〔$\Delta\approx 2.68\ (10^6/T^2)\ -3.53$〕。

W/R 是建立在水氧对岩石氧的比值上的，由于典型的花岗岩仅含有大约 45%～50%（质量分数）的氧，而水含有 89% 的氧，所以，以质量为单位的水/岩比（W/R）约为 0.5。

水循环系统中可分为开放系统和封闭系统，其 W/R 之间的关系可表示为：

$$(W/R)_{开放系统}=\ln\left[\ (W/R)_{封闭系统}+1\right]$$

具体的水循环系统往往介于开放系统和封闭系统之间。如果大气降水/岩石比值足够高的话，在浅成侵入体中将产生明显的 $\delta^{18}O$ 效应。

水与岩石比值在矿床和花岗岩研究中得到广泛应用。Campbell 等（1984）用水/岩比值对秘鲁圣克里斯托瓦尔黑钨矿床的成因进行了研究，指出该矿床是在大气降水与花岗岩在低 W/R 比值条件下相互作用而形成的，并建立了检验热液和花岗岩之间同位素交换效应及其同交换温度和水岩比的函数式。这个模式也适合于秘鲁帕斯托布宜诺和葡萄牙帕纳斯凯兰的 δD 和 $\delta^{18}O$ 数据，对很多热液矿床也是适用的，能够很好地解释一些矿床热液 $\delta^{18}O$ 相对稳定、δD 变化较大的特征。

第三节 确定成矿物质来源

成矿物质的来源是确定矿床成因和指导找矿的主要依据之一，同位素示踪是解决成矿物质来源的重要手段。硫、碳、氢、氧、锶、铅、钕等同位素都可用来追溯成矿物质的来源。

对北美索尔顿海含矿地热卤水的稳定同位素研究较好地解决了成矿流体和成矿物质的来源问题。众多研究者通过氧、硫、碳、氢、铅和锶同位素研究，得出如下结论。

1）水主要或全部来源于大气降水。该地热卤水的 δD-$\delta^{18}O$ 数据点很靠近 Craig 大气降水线，并且其 $\delta^{18}O$ 值都比 Craig 线高 1.5‰～2‰，这可能是由于大气降水在渗入地下之前发生不平衡蒸发所致。

2）CO_2 大部分是在碎屑方解石和白云石的变质反应中释放出来的，可能有深部来源的 CO_2。

3）容矿岩石中的黄铁矿样品和含银、铜硫化物高的样品的 $\delta^{34}S$ 值为 -1.4‰～3.0‰，据此有人推测硫可能来自深部。

4）卤素大部分来自富 NaCl 的蒸发岩。

5）铅和锶及其它重金属大部分来自新生代沉积物，是从当地的三角洲沉积物中淋滤出来的。沉积物锶同位素组成与卤水的相近。卤水铅可能全部来自帕尔姆泉组或英皮雷尔组，也可能来自其它沉积物。

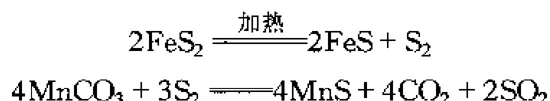
6）热能来源于第四纪火山作用。

索尔顿海地热卤水的特点可以说明，成矿过程中不同物质可以有不同的来源。

用硫化物硫同位素组成来判断硫的来源已被广泛应用于矿床学研究上。不同成因的含硫化合物具有特征的硫同位素组成，但不能简单地据硫化物的硫同位素组成来推断硫的来源，还需要得到热液系统总硫的硫同位素组成（$\delta^{34}S_{\Sigma S}$）并结合具体的地质特征才能作出正确的判断。

通过对湖南棠甘山锰矿床的硫同位素分析，确定了硫的来源和该矿床的成因。该矿床位于湘中印支褶皱带北端、江南古陆南侧，在沉积作用阶段奠定了物质基础。含锰岩组具有一定层位（下震旦统南沱砂岩组之上、南沱冰碛岩组之下，由黑色板岩夹碳酸盐岩组成），锰矿石还保留有层纹、层理构造。矿体产状与围岩一致。在矿区东侧有一个印支—燕山期的沩山花岗岩体。在矿床东部出现了大量锰的硫化物（硫锰矿、方硫锰矿）、锰的硅酸盐矿物（锰铝石榴子石、锰闪石等）。硫锰矿在硫锰碳酸盐矿石中的含量一般为10‰～30‰，最高达50‰。在沉积条件下不可能形成上述锰的硫化物，因为碳酸锰矿床形成时的E_h值较高，不利于硫锰矿的形成，因此有人认为该矿床为与花岗岩有关的热液锰矿床。但通过硫同位素分析可以看出，硫锰矿的$\delta^{34}S$值为28.6‰～31.9‰，方硫锰矿的$\delta^{34}S$值为24.9‰～25.2‰，它们的硫同位素组成与沉积黄铁矿（与碳酸锰伴生）的$\delta^{34}S$值一致（34.0‰～34.6‰）。沩山花岗岩即使可以提供一部分硫，也是很少的。它在侵人过程中主要提供热能，使地层中的成矿物质发生一定程度的重新组合。

硫锰矿的形成可用下面的反应式表示：



$$2FeS_2 \xrightarrow{加热} 2FeS + S_2$$

$$4MnCO_3 + 3S_2 = 4MnS + 4CO_2 + 2SO_2$$

含矿地层中的沉积黄铁矿可以为硫锰矿的形成提供足够的硫。棠甘山锰矿床以其独特的矿物组合及硫同位素组成，清楚地显示出该矿床形成过程中的两个阶段，即沉积阶段和叠加阶段。据此我们把该矿床划为层控矿床中的沉积-叠加矿床。

另一个用稳定同位素研究成矿物质来源的成功例子是对新疆苏吉泉石墨矿的碳同位素研究。该石墨矿床位于新疆奇台县城北160km处，是一个产在花岗岩中的石墨矿，正在被开采。这种具有工业意义的产在花岗岩中的石墨矿在国内外都很罕见。该矿床的独特之处还在于石墨矿石具球状构造。关于该矿床的碳质来源有三种看法：①碳质来自上地幔或地壳深部；②碳质来自花岗岩浆；③碳质来自沉积的含碳岩石。在没有对该矿床进行碳同位素研究之前，这三种看法都不能被排除。碳同位素研究成功地解决了该矿床的碳质来源问题。我们共测定了20个石墨样品的碳同位素组成（表19-4）。

从表19-4可以看出，该矿床石墨的碳同位素组成的特点是，所有石墨样品都强烈富集^{12}C，$\delta^{13}C$值为大的负值，20个样品的$\delta^{13}C$值分布范围为-20.5‰～-23.9‰，变化范围仅为3.4‰。球状矿石的$\delta^{13}C$值为-21.5‰～-21.9‰，豆状-球状矿石的为-21.6‰～-23.9‰，球粒（豹斑）状矿石的为-21.2‰～-21.8‰，浸染-球状-条带状矿石的为-20.7‰～-21.8‰，球状-浸染斑杂状矿石的为-21.0‰～-21.6‰。不同类型石墨矿石的$\delta^{13}C$值都很接近，说明石墨在形成过程中碳同位素分馏很小，反映它们的形成温度高。实验资料说明，石墨是在高碳浓度及高温条件下形成的。地球上某些含碳物质的$\delta^{13}C$值有各自的分布范围。有两个最主要的碳的储库，那就是碳酸盐岩和有机成因

表 19-4 苏吉泉石墨矿中石墨的 $\delta^{13}C$ 值

样品产状	样品号	$\delta^{13}C$ (‰)
浸染状石墨	SDS-04-2	-21.8
	SDS-05-2	-21.7
石墨小团块	SDS-281	-21.6
(无夹心)	SDS-06-1	-21.8
石墨球外壳	SDS-08-1	-21.5
内部	SDS-08-2	-21.9
外壳	SDS-07	-21.4
	SDS-05-1	-20.5
	SDS-06-2	-21.2
	SDS-04-1	-23.1
	SDS-03-1	-21.4
	SDS-27-1	-23.4
	SDS-27-2	-21.4
	SDS-27-3	-23.3
	SDS-01-1	-23.9
	SDS-01-2	-21.6
	SDS-02-1	-21.3
	SDS-02-2	-23.2
石英中的石墨	SDS-276	-23.6
混染花岗岩中的石墨	SDS-278	-21.0
平均		-22.0

还原碳。它们的碳同位素组成差别非常大，碳酸盐岩 $\delta^{13}C$ 值平均在 0% 附近，而还原碳化物的 $\delta^{13}C$ 平均值为 -25‰。苏吉泉石墨矿的 $\delta^{13}C$ 平均值为 -22.0‰，与生物成因碳一致，而与地幔碳（-7‰左右）有很大差别。据此，可以得出这样的结论：即产在花岗岩中的苏吉泉石墨矿的碳质既不是来自上地幔，也不是来自花岗岩浆，而是来自花岗岩体接触带的含碳岩石。在同化混染作用过程中，含碳岩石中的碳重结晶成石墨。其地质证据是，在石墨矿石中还保留有含碳岩石的残余。查明了该矿床碳质来源就比较容易对矿石的球状构造作出解释：在石墨成矿作用过程中，由于内压力较大，当残浆结晶时，花岗岩的角砾碎屑或残熔物被驱动而翻滚，伴随着凝固结晶作用，被同化的碳质重结晶而成石墨，形成形态各异的球状石墨矿石。

钕同位素组成研究表明，白云鄂博铌-稀土-铁矿床中的稀土元素来自亏损地幔源，其 $\epsilon_{Nd}(t)$ 为 6.1±2.4（张宗清等，1991）。

第四节　矿床的成矿同位素年龄

矿床的成矿时代问题是矿床学的研究重心之一，研究它对指导找矿具有重要意义。长期以来，对矿床成矿时代的确定都是比较粗略的，如用矿床赋存地层的时代来代表沉积成矿作用的时代，用与成矿有关的岩浆岩的时代来代表热液矿床的时代。通过对矿床进行深入的同位素年代学研究发现，很多矿床的成矿时代比它的赋存围岩年轻得多，特别是赋存在古老变质岩中的金矿更是如此。与岩浆岩有关的热液矿床的成矿时代也往往比岩浆岩要年轻一些。比较确切的成矿时代只有通过对矿体中矿石矿物本身进行同位素测定才能获得。80 年代以来在对矿床成矿时代的测定方面取得了很大进展，人们把注意力转向矿体中的矿石矿物。在测试技术方面的重大突破是，能直接测定矿物包裹体的同位素年龄，测定方法有 Rb-Sr 法、^{40}Ar-^{39}Ar 法、Sm-Nd 法等。所获得的同位素年龄数据能更准确地反映矿床的成矿时代，更深入的研究还能确定不同成矿阶段的同位素年龄。

在测定矿床成矿同位素年龄时要选择合适的测定对象和测定方法，这样可以得到比较理想的结果。

1. 矿石矿物

如对铀矿床中的晶质铀矿进行 U-Pb 法测定、对硫化物矿床中的黄铁矿进行^{40}Ar-^{39}Ar法测定、对方铅矿和其他硫化物进行矿石铅模式年龄测定、对稀土矿床中的独居石和氟碳铈矿进行 Th-Pb 法、Sm-Nd 法测定都能获得较准确的成矿同位素年龄。

2. 矿物包裹体

对矿石矿物或与矿石矿物同期形成的脉石矿物包裹体进行同位素年龄测定。目前多以石英包裹体为测定对象，测定方法为 Rb-Sr 等时线法、^{40}Ar-^{39}Ar 法，也有用 Sm-Nd 法获得成矿同位素年龄的报导。包裹体同位素年龄测定具有广阔的应用前景。

3. 蚀变矿物

不少热液矿床的成矿作用都伴随有蚀变作用，蚀变矿物的同位素年龄可以代表成矿同位素年龄。如新疆萨尔托海金矿有一种蚀变矿物为铬伊利石，我们用 K-Ar 稀释法测得其同位素年龄为（297.07 ± 4.72）Ma，这个年龄可代表金矿成矿同位素年龄。断层面上或断裂带中的蚀变矿物也可用来测定断裂活动的同位素年龄，而断裂活动往往与成矿作用有联系。

4. 含矿围岩

对岩浆型矿床，如铜镍硫化物矿床，岩浆岩的同位素年龄与矿床成矿年龄相近。

要准确测定一个矿床的同位素年龄也不是一件容易的事，既有理论问题，又有测试技术问题，还有矿物的适用性问题以及地质作用过程对同位素体系的破坏和干扰等等问题。这就需要在坚实的地质工作基础上，认真地对测定对象进行矿物学研究，摒弃不合适的测定对象，选择适宜的测试方法。对于成矿历史复杂的经济价值高的矿床，应该用多种同位素年龄测定方法进行深入细致的研究，尽管不同的测定对象、不同的测定方法可能得到不同的年龄结果，且可能会引起激烈的争论，但对认识一个重要矿床的成矿作用过程是很有用的。我国白云鄂博矿床的成矿时代研究是一个很好的例子。

世界上最大的稀土金属矿床——内蒙古白云鄂博矿床的成矿时代一直是一个有争论的

问题，已获得的同位素年龄数据很分散，介于220～1680Ma之间。由于白云鄂博矿区经历过多次变质-热事件，发生过多期岩浆侵入活动，因此某些样品（如长石岩）的K-Ar、Rb-Sr年龄及易解石的Th-Pb年龄代表后期热事件和岩浆作用的时间。在诸多年龄测定方法中，对于稀土矿床来说，Sm-Nd法是最直接、最有效的方法。张宗清等（1991）对采自白云鄂博矿床主矿体的6个稀土矿石样品进行了Sm-Nd同位素分析，得到的Sm-Nd等时线年龄为(1580±360（2σ)) Ma（图19-7），可代表该矿床的成矿年龄。结合该矿床白云岩中方铅矿的铅同位素模式年龄为1435.8Ma（中国科学院地球化学研究所，1988），白云岩中独居石的Th-Pb年龄为1672.26Ma（中国科学院地球化学研究所，1988），白云岩中磷灰石的U-Pb年龄为1574.95Ma（中国科学院地球化学研究所，1988），稀土-铁矿体的Sm-Nd模式年龄为1400Ma（Philpotts，1988），独居石和氟碳钙铈矿等的La-Ba、Sm-Nd年龄为1400Ma（Nakai等，1989），张宗清等确定，白云鄂博矿床主要成矿作用发生在中元古代，约在1400～1600Ma前。

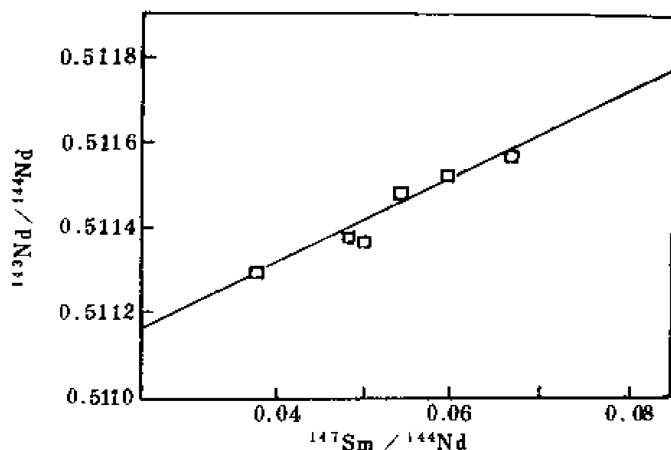


图19-7　白云鄂博稀土矿石样品Sm-Nd等时线图
（据张宗清等，1991）

赵景德等（1991）认为，白云鄂博稀土矿床是后生热液交代成因矿床，热液活动始于1200Ma，终于400Ma，473～400Ma为成矿高峰期。所得到的认识与张宗清等的有很大差别。赵景德等建立的矿物生成顺序的时间跨度为一个很长的地质时期，长达几亿年之久。间歇性热液活动发生在1200Ma到1300Ma之间；间歇性的稀土矿化主要发生于628Ma前后，这比通常引用的模式年龄（1500Ma）晚得多。矿化作用一直持续到400Ma左右。

赵景德等（1991）用$^{232}Th/^{208}Pb$法测定稀土矿物同位素的工作颇具特色。$^{232}Th/^{208}Pb$矿物等时线年龄测定不需要推测初始的铅同位素组成，但要求测定矿物必须是同年龄的。图19-8A是取自不同样品的黄河矿、易解石的$^{232}Th/^{208}Pb$矿物等时线（穿切条带状矿石的富霓石脉的不同样品），其等时线年龄为（438.2±25.1）Ma。图19-8B是同一独居石样品中三个不同磁性部分$^{232}Th/^{208}Pb$内部矿物等时线，由它得到的等时线年龄为（423±3）Ma。

赵景德等的深入的野外和室内研究具有较强说服力，证明白云鄂博这个超大型矿床的形成和发展经历了复杂的演化历史。他们根据同位素年龄测定结果所建立的矿物生成顺序（从早到晚）如下。

（1）H_8 碳酸盐岩沉积（中元古代化石时代）之后经历了白云岩化。

（2）区域变质作用使灰岩变成大理岩，所形成的镁铁钠闪石（MgO＞FeO）的最小K-Ar年龄为（802±19）Ma 和（724±17）Ma。

（3）穿切白云鄂博群下部和 H_6 石英岩的热液脉中的早期镁钠铁闪石的扰动 $^{40}Ar/^{39}Ar$ 年龄为 1300Ma 到 720Ma。

（4）白云岩（H_8）年龄大于 628Ma 的早期独居石的年龄。

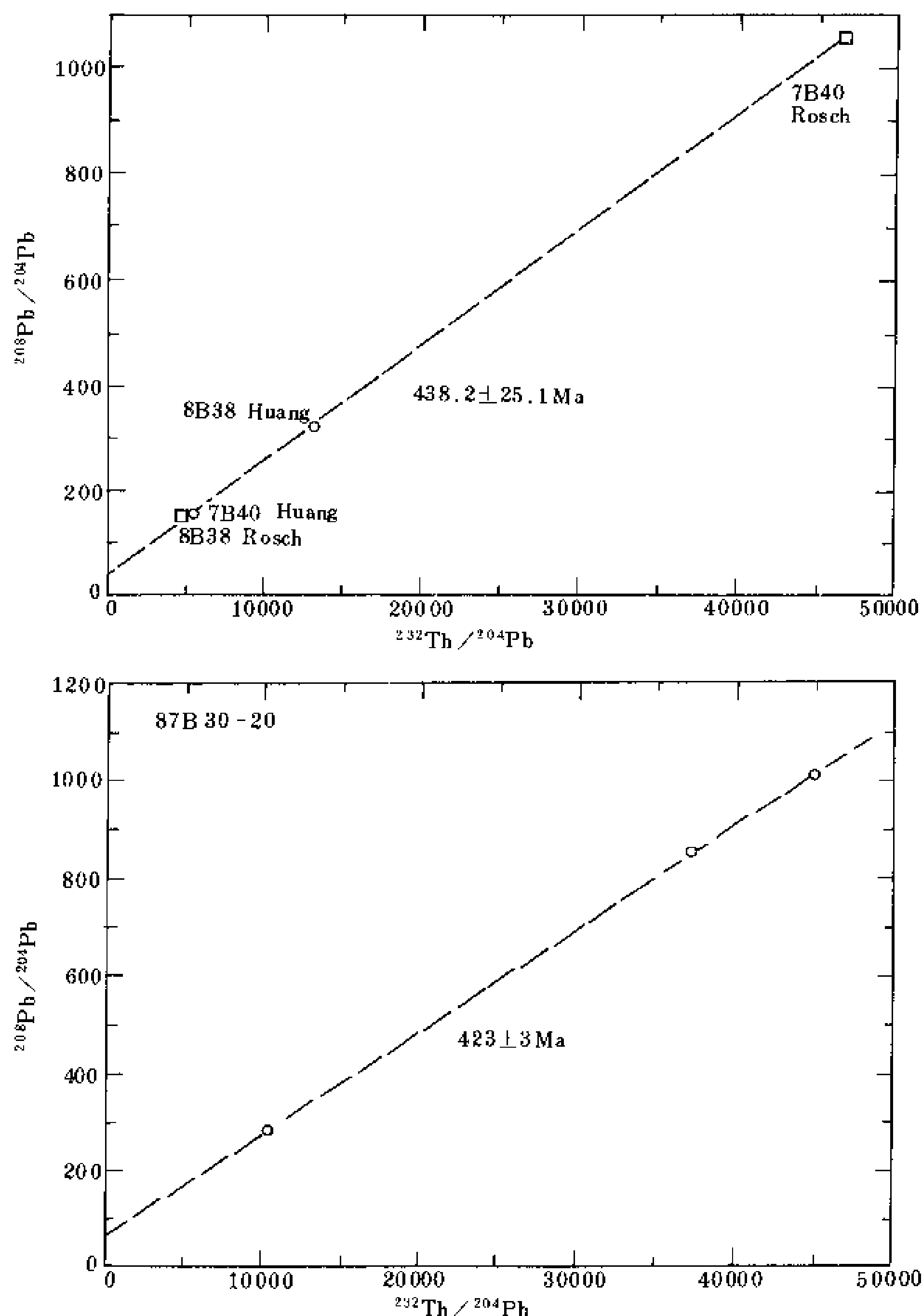


图 19-8　易解石和黄河矿（穿切条带状矿石的富霓石脉的不同样品）的 $^{232}Th/^{204}Pb$ 矿物等时线（A）和同一独居石样品中不同磁性部分 $^{232}Th/^{208}Pb$ 内部矿物等时线（B）

（据赵景德等，1991）

(5) 富锰的镁钠铁闪石（MnO＞5.68%）的最小K-Ar年龄为（628±15）Ma。

(6) 白云岩中浸染状独居石的Nd_2O_3含量较高，其$^{232}Th/^{208}Pb$模式年龄为（592±4）Ma到（596±3）Ma。

(7) 条带状矿石中的独居石内部等时线年龄为（473±2）Ma。

(8) 镁钠铁闪石（FeO＞MgO）最小K-Ar年龄为（442±11）Ma。

(9) 早期磁铁矿。

(10) 条带状矿石中与霓石、萤石共生的低Nd_2O_3的独居石、氟碳铈矿及磷灰石，剪切白云岩中的碱性角闪石。其稀土矿物$^{232}Th/^{208}Pb$矿物等时线年龄为（426±6）Ma，碱性角闪石的$^{40}Ar/^{39}Ar$坪年龄为（425±3）Ma和（428±7）Ma或（421±4）Ma。

(11) 交代细粒独居石的粒状赤铁矿（混有钛铁矿）年龄小于等于（423±3）Ma。

(12) 晚期磁铁矿。

(13) 穿切条带状矿石、含黄河矿和易解石的富霓石脉$^{232}Th/^{208}Pb$矿物等时线年龄为（438±25）Ma。

(14) 海西晚期矿化。

今后白云鄂博矿床的成矿同位素年龄研究会更加深入，将使我们更深刻地认识该矿床的成矿作用历程。

第五节　稳定同位素在找矿工作中的应用

在找矿勘探工作中应用某种稳定同位素的规律性变化找到工业矿体的例子是不少的。在国外，还有人获得用硫同位素找金矿的专利，在国内，已把稳定同位素方法列入地球化学探矿的一种行之有效的方法。尽管同位素分析的价格较高、周期较长，但它在找矿勘探中的应用前景是很吸引人的。

一、铅同位素

应用铅同位素寻找放射性矿产，是基于不同来源的铅具有不同的铅同位素组成，如铀矿物中的铅富含^{206}Pb，而许多钍矿物中的铅却富含^{208}Pb。时代古老的前寒武纪铀矿床，在后来的构造-热事件中，铅与未衰变的铀发生分离。在某些情况下，铀及放射性成因铅可以带出原生矿体之外，并形成具有一定分带特点的近矿晕圈，在直接靠近矿体的部位，出现仅由放射成因铅组成的方铅矿，在距离矿体数十米处，方铅矿就已含有约10%的普通铅，而在距离矿体上百米远处，方铅矿的铅就成为普通铅。根据异常的矿石铅可寻找铀矿体。

美国利德维尔矿区^{204}Pb的含量梯度可指示矿体的位置（图19-9），^{204}Pb含量离开矿区逐渐减低。

美国上密西西比河谷矿区方铅矿的$^{206}Pb/^{207}Pb$比值围绕矿化中心呈现出有规律性的变化（图19-10），这为在该区找矿提供了依据。

更有意义的是，在这些地区$^{206}Pb/^{207}Pb$比值与矿床中铅的储量有关：金属铅在10万t以上时，$^{206}Pb/^{207}Pb$一般在1.29～1.42之间，而没有工业价值的铅矿化$^{206}Pb/^{207}Pb$比值很多都不在这个范围内。

二、硫同位素

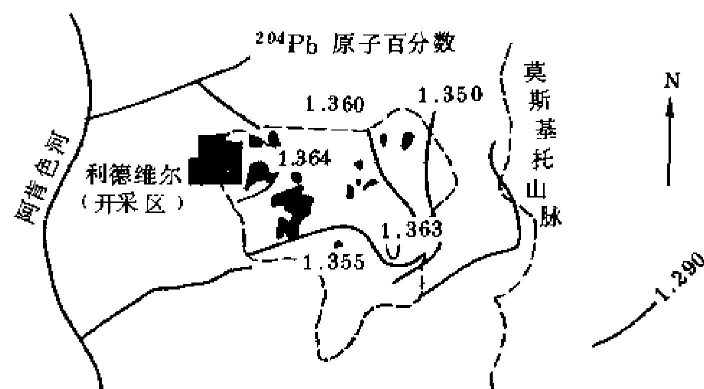


图 19-9 利得维尔矿区^{204}Pb含量梯度平面图

（图中不规则黑色区代表矿床或矿体）

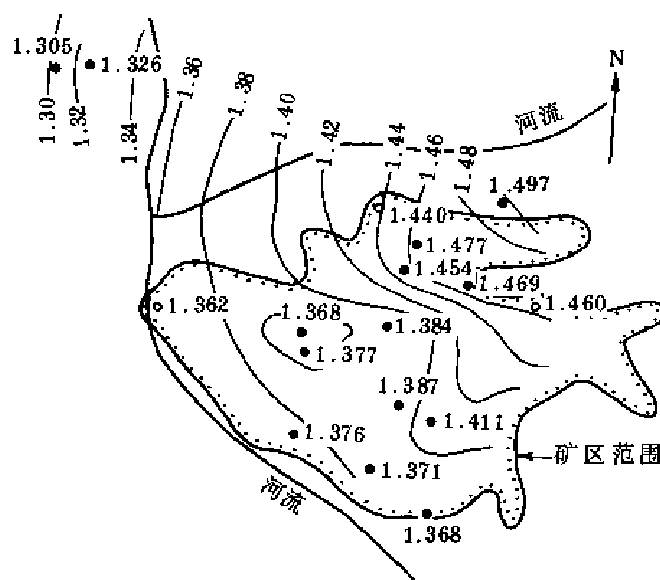


图 19-10 上密西西比河谷矿区$^{206}Pb/^{207}Pb$等值线图

原苏联高加索沙姆卢格矿床的硫同位素的分布表现出垂直分带性：在层位最低的杰别德组安山玢岩中，浸染状硫化物最富集^{34}S，$\delta^{34}S$值为4.8‰～5.7‰；在科沙别尔德组安山英安玢岩质凝灰岩和火山角砾岩中，硫化物的$\delta^{34}S$略小些，为3.2‰～4.8‰；在阿拉维尔德-沙姆卢格组含矿角斑岩中浸染状硫化物的$\delta^{34}S$值最接近于矿床中矿石的$\delta^{34}S$值（2.4‰～3.9‰）。他用热液的氧化条件随着接近地表面发生的变化来解释这种硫同位素的垂直分带现象。

美国犹他州宾厄姆地区斑状铜矿床产于晚白垩世的宾厄姆花岗岩岩株中，硫化物的$\delta^{34}S$值的带状分布与硫化物相对于花岗岩岩株的位置有关。在花岗岩岩株内，黄铁矿的$\delta^{34}S$的平均值由中心带 的0.5‰变化到内部带的－1.1‰和外部带的－1.2‰。有人用成矿流体由中心向外流动时的扩散过程中的硫同位素动力效应来解释这种变化规律。

我国某些斑岩型铜（钼）矿床中，硫同位素组成在水平方向和垂直方向上的规律性变化与矿物蚀变带化学元素分带大体吻合。如富家坞矿区，从斑岩体内部的钾长石化带到矿体外部的绿泥石化带，^{34}S逐渐富集。取自矿区703孔岩心的22个硫同位素分析数据表明，

由下向上 $\delta^{34}S$ 值有逐渐增加的趋势。在水平方向上，从矿体内部到矿区边部，黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值逐渐增大：矿体内黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 值为 $-2.7‰\sim1.1‰$，平均值为 0.3‰；矿体外侧小岩体的 $\delta^{34}S$ 值为 0.9‰～3.0‰，平均值为 1.9‰；矿区边部千枚岩中的黄铁矿样品的 $\delta^{34}S$ 值为 1.1‰～2.7‰，平均值为 2.1‰。

广西大厂锡石硫化物矿床的 $\delta^{34}S$ 值也显示出规律性的变化，矿体边部及外围相对富集 ^{32}S。

通过测定美国犹他州亭提克产于火山岩中的铅锌矿矿体周围蚀变火山岩中黄铁矿的硫同位素组成，发现距矿体愈远的黄铁矿愈富集 ^{32}S。

根据硫同位素组成在矿体附近的规律性变化，可以圈定矿体，指导找矿勘探。

三、碳同位素

碳同位素研究在石油勘探中的应用取得了很好的成果，已成为一个有效的方法。一个成功的例子是，确定了一个侏罗纪砂岩背斜中发现的气体的来源。从地质剖面分析，干气有可能来自下白垩统—侏罗系剖面的比较不成熟的三角洲相，也可能来自过熟的三叠纪黑色页岩。确定干气来源对勘探石油是至关重要的。通过对干气的碳同位素分析，很好地解决了这个问题。干气的 $\delta^{13}C$ 值为 $-37.2‰$。从图 19-11 中可知“同位素”镜煤反射率 R_m^o 为 1.9%，这与黑色页岩（三叠纪）的镜煤反射率（$R_m^o=1.03\%\sim2.00\%$）一致，而与早白垩世—侏罗纪砂岩镜煤反射率（$R_m^o=0.50\%\sim0.65\%$）相差非常大。这样就可以得出结论，干气只能起源于距地面较深的三叠纪黑色页岩，面与早白垩世—侏罗纪剖面的有机相无关。

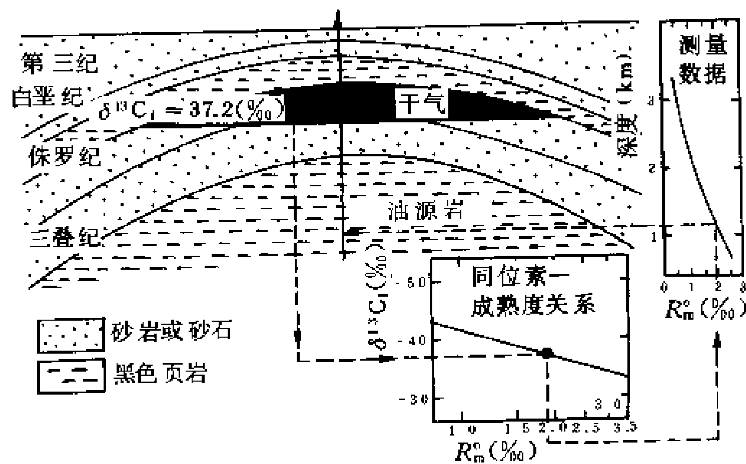


图 19-11　同位素气源岩相互关系

从气囊、岩屑或探井泥浆中释放出的 CH_4 的碳同位素数据，可以用来鉴别气体原始有机质的成熟度，还可以确定 CH_4 是原生的还是从深层来的。

探井岩屑中有机质的成熟度可以用显微镜法测定，这是测定钻井有机质成熟度的标准方法。从气体或者岩屑中提取的甲烷的同位素测定结果可以提供有关这些气体来源的重要资料。如果用同位素确定的 R_m^o 值（图 19-12Ⅱ）与显微镜法测定的结果一致（图 19-12ⅢA），说明生成的 CH_4 来自这个源岩。如果两者测定结果不一致（图 19-12ⅢB），“同位素

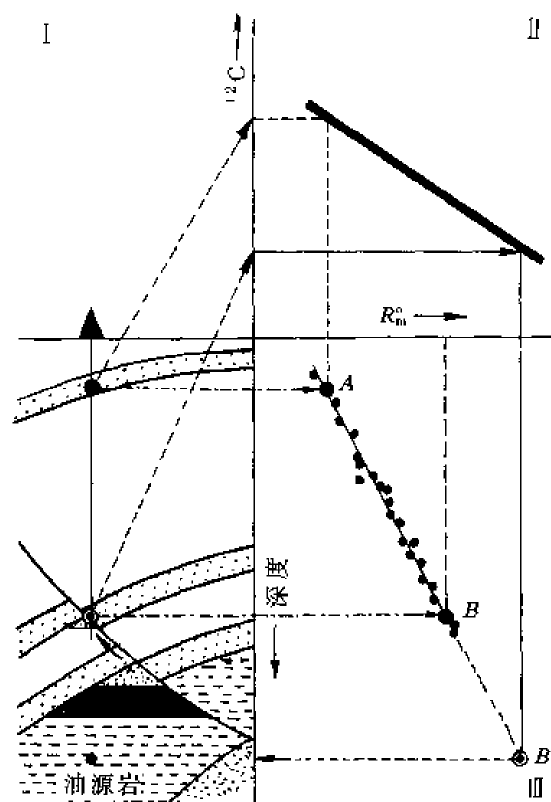


图 19-12 用甲烷的碳同位素分析方法鉴定源岩的成熟度

Ⅰ—钻井图解描述；Ⅱ—同位素-成熟度关系；Ⅲ—用标准方法测定的深度-镜煤-反射率曲线

的" R_m^o 就指示该气体的深部生油层是否在液体窗口范围以内。如果已经确定了深部的成熟度（图 19-12Ⅲ），那么就可将 R_m^o 数据外推到未钻深度，从而大致估计源岩的深度，这对石油勘探是非常有价值的。

另外，如果在陆地或近海勘探中确定了甲烷异常的位置，CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值测定就可以提供有关生成这种 CH_4 的有机质成熟度的比较详细的资料，而且有可能据测定结果算出这种原始物质是否可能生成石油。

四、氧同位素

与铅、碳、硫同位素相比，氧同位素在找矿中的应用实例较少。根据与侵入体有关的含矿流体蚀变白云岩化和重结晶碳酸盐的 $\delta^{18}O$ 值研究，热液蚀变晕中有关矿物 $\delta^{18}O$ 值的等值线与等温线的分布一致。通常情况下，矿体中心温度高，这样就可用来推断或找到盲矿体。

同位素在矿床研究中的应用除以上几方面外，还可以用于确定矿化阶段和成矿期次、判断矿床的形成环境等等。随着同位素地球化学理论、实验技术的发展，随着矿床研究深度的提高，这两个学科的联系会愈来愈密切。

第二十章 生物、有机质成矿的研究方法

地壳中除碳酸盐、二氧化碳、一氧化碳一类无机化合物和金刚石、石墨等含碳物质以外的所有碳链化合物总称为有机质。有机质中的碳为还原型，无机质中的碳为氧化型。这两类含碳物质又是可以相互转化的，例如，大气中的无机二氧化碳，经光合作用可转变成有机质和氧气；而有机质经成岩作用和变质作用后，由于高温、高压、脱氧的结果，可转变成石墨直至金刚石。所以地壳中有机质的丰度，实际上是碳元素循环平衡结果的丰度。

地质体中的有机质绝大部分呈分散状态存在于沉积物中，其余的则分布于生物圈、水圈、大气圈中。三大类沉积岩中的有机质平均含量分别为：页岩 2.1%、碳酸盐岩 0.29%、砂岩 0.05%。有机质在各种地质体中的分布状况，综合地反映了地球演化和生物演化的历史。

由于地质体中的有机质具有含量少、结构复杂等特点，所以对有机质成矿的研究还需借助于岩石学、有机化学、生物化学等学科领域中常用的各种有机质测试方法，以及各类高精度、高性能、高分辨率的现代化测试仪器。现有的有机质研究方法主要分为两类：一类是研究沉积岩中不可溶有机质的，称为有机岩石学，主要以光学显微镜作为研究手段，研究显微固态分散有机质的分布特征、结构构造特征等；另一类是研究沉积岩中可溶有机质的，称为有机地球化学，主要以有机化学、生物化学等为基础，将有机质从岩石中抽提出来，再进行各种测试，主要用于研究有机碳的含量、有机质类型和生物标志物等。

第一节 野外观测与采样

一、有机质的野外地质特征

地层中的有机质在宏观上首先可分为富集的和分散的两种分布类型，富集的包括石油、地沥青（天然沥青呈粘稠浸染状存在于砂岩和碳酸盐岩中）和煤；分散的包括烃、沥青（可抽提的）和干酪根（不可抽提的）。按晏德福（1976）的数据计算，分散的有机质是富集的有机质的 425 倍，在分散有机质中又以干酪根为主，它占了该类的 95% 以上。

分散有机质存在于所有沉积岩类型中，其特性取决于沉积和成岩作用的地球化学环境和形成这些有机质的生物母质种类。分散有机质也可能是与成矿最密切的有机质，在野外工作期间，应该认真观察、详细描述。野外所观察到的有机质赋存状态，将是室内分析结果解释的基础。分散有机质的赋存状态在野外大致可分为以下 5 种。①细分散均匀分布态，它作为染色剂之一，将主岩染成黑色或灰黑色等，如黑色页岩、硅岩和泥灰岩等。②细线状分布态，常在页岩、粉砂岩或细砂岩的层理面上。上述两种赋存和分布状态均质同生沉积的有机质的特征。在我国南方上震旦和下寒武统的黑色矿源层中，以及中新生代湖相细砂岩、粉砂岩铜、铀矿床储矿层中都有这类有机质（杨蔚华等，1988）。③由灰白色粗砂岩、砂砾岩和碳酸盐岩所形成的穹隆、背斜和鼻状构造以及浅色礁灰岩中，成熟度不同的各种沥青充填在孔隙、裂隙、孔洞、珊瑚和层孔虫的体腔中，或将巨晶方解石、白云

石染成灰黑色。它们可能是由以油相为主的液态烃运移、充填，后经热降解所形成的储层沥青（刘德汉，1989）。笔者对广西大厂龙头山礁灰岩，贵州万山汞矿、丹寨金汞矿储矿层中的沥青进行过观察描述。④沥青呈浑圆状、球粒状分布在浅灰色储矿碳酸盐岩中，这可能反映了小的油水比，即沥青是在多水介质中运移、充填的储层沥青（刘德汉，1989）。笔者对南京栖霞山银铅锌矿、贵州杉木林铅锌矿和易门铜矿的碳酸盐岩储矿层中的沥青进行过观察和描述。③和④均属经过运移的后生有机质。在浅色储矿层中这两类后生有机质可经常见到，应注意记录与描述。⑤在断裂破碎带的断裂面上或糜棱岩中也常出现沥青薄层、薄膜或胶结物，有时甚至是较大的沥青脉。无疑它们是后生的。对这类沥青应注意其与成矿在时间上的关系，对某些硫化物矿床来说，这种关系在野外是可以初步鉴别的。

有些铀、钒、镍、钼和锗矿化就直接产在煤和沥青层中，如云南中新生代的富铀褐煤矿体、广西河池泥盆系富含钒镍的沥青层、淮南二叠系富锗的煤层等。对这些富含金属元素的煤和沥青层也应进行仔细观察，观察其上、下围岩和有机层本身的蚀变情况等。

总之，在野外工作期间对取样和未取样的有机质，均应作详细的描述，这是最基础的工作。

二、样品的采集和保存

根据研究工作的需要，针对性地采集样品可以减少工作量和经费。研究有机质的成矿作用，当然应采集矿区内分布的各种含有机质的岩类，如含碳质高的岩石、碳沥青以及被有机质浸染的方解石脉等等。在样品的采集中应注意：①采集的样品不要直接用记号笔等在上面编号记录，以免污染样品；②岩心取样切割时，应防止过热引起有机质的损失与变质，最好是敲打截取；③采集后的样品不要用塑料薄膜包装，以免影响样品中有机质的真实成分（据报道，用塑料薄膜包装样品会使它的芳烃红外吸收峰受到干扰，使芳烃指标失去对比意义）；④在样品装箱运输过程中，应避免曝晒和雨淋。

有机质样品的保存是很重要的环节。岩石样品的保存只需避免曝晒和雨淋，而对于含粘土的沉积物样品及沥青样品的保存，则需要认真对待。冷冻干燥法是保存现代沉积物的一种方法，但实验表明冷冻干燥含粘土的沉积物样品可能会产生脱水、异构化和酯基转移作用等酸催化反应。因此，采集后的有机质样品，应尽快地处理分析，以免在放置保存的过程中增加人为的因素。

岩石样品粉碎前，应做必要的预处理，即除掉表面污染物，如先刮去油漆等有机杂质，用水冲洗掉泥土灰尘等。再用冷硝酸浸放12～24小时，或者在6mol/L盐酸溶液内洗几分钟（碳酸盐岩除外），最后在低温下干燥。

岩样的粉碎最好不用盘磨或粉碎机，因为机械磨擦产生过高的温度，会使样品中部分有机质损失或变质。密封式化验制样粉碎机是较理想的设备。制好的样品要保存在密封的容器中。

第二节　有机岩石学研究

有机岩石学的研究方法因样品中有机质含量、成熟程度和形态分子的多少而定，当有机质较丰富、成熟度低而且形态分子较多时，可采用全岩研究法；当有机质含量低，成熟度高而形态分子少时，则应采用干酪根光片法。

一、有机组分的全岩光薄片研究方法

1. 制片

一般岩样可采用常规法磨制光薄片，但对成熟度低的岩样，如油页岩和碳质泥岩等，如果采用常规的煮胶法制片，在一定程度上会改变样品的光性，尤其是镜质组的荧光性质。肖贤明等（1990）经反复实验，研制出一种适用于这类样品的制片方法——干磨法。经与传统的煮胶法对比（表 20-1），证明该法完全可行。干磨法的优点是保持了样品的原始特征，适用于显微有机组分的荧光测定。

表 20-1　两种制片方法镜质组 R_r 实测结果对比（据肖贤明等，1990）

产地	干磨制片 R_r（%）	常规煮胶片 R_r（%）	产地	干磨制片 R_r（%）	常规煮胶片 R_r（%）
茂名	0.44	0.41	萍源	0.61	0.62
抚顺	0.54	0.58	徐州	0.80	0.80
桦甸	0.35	0.39	大河边	0.72	0.71
百色	0.45	0.44	东河	0.75	0.77
大同	0.54	0.60	霍县	1.09	1.07

2. 鉴定

常用的光学显微镜有偏光、反光显微镜，MPVⅢ显微光度计、扫描电镜、共聚焦激光扫描显微镜等。在各类光学显微镜下，对全岩光薄片的观察可获得以下几方面的资料。

1）有机质显微组分类型及其组成：由于层控矿床中的有机质一般都达到了过成熟程度，在这种情况下海相、陆相有机显微组分的类型基本相似，其主要类型为：①镜质组，可细分为均质镜质体和基质镜质体；②惰性组，包括丝质体、半丝质体、粗粒体和惰屑体；③壳质组，包括孢子体、角质体和壳屑体，也可能已演化为原地各向异性体；④微粒组，为圆形颗粒，1μm 左右，反光显微镜下呈浅灰到白色，无突起，在透射光下呈暗褐色到黑色，其成因尚有争论；⑤次生沥青，包括异地沥青和再循环沥青。

2）判断原生和次生有机组分：判断原生和次生有机组分是全岩光薄片鉴定法的最突出特点。原生有机质一般呈薄层或透镜体赋存在层理面上，次生有机组分有从裂隙运移来的沥青和再循环的干酪根等。后者多呈滚圆状，镜质反射率（R_m^o）显著高于原生的，但次生沥青则较难判断。据笔者的认识，其 R_m^o 一般应显著低于原生的，按 R_m^o 所推算的受热温度也低于由原生者的 R_m^o 值和流体包裹体均一法所确定的温度。

3）成矿的金属硫化物或氧化物与有机组分在空间分布上的关系。

二、有机组分的干酪根光薄片研究方法

1. 干酪根光薄片的制作

近年来刘德汉创造了一种简便易行的制片方法，其步骤是：①将提纯的干酪根均匀地放置在小瓷片（如马赛克）或载玻璃上；②加 502 胶数次，直至其浸透干酪根为止；③放置 24 小时，然后用磨料和抛光粉磨制抛光成光薄片。

2. 鉴定

干酪根光薄片的鉴定内容只有全岩光薄片的第一项和第二项的一部分。由于破坏了有

机组分的产状与结构，清除了金属硫化物，因此全岩光薄片法的第三项和第二项的一部分是无法实现的。但对那些有机质含量低，成熟程度高和形态有机组分少的储矿岩，尤其是碳酸盐岩，用干酪根光薄片法研究有机组分是必要的。除鉴定有机显微组分外，干酪根光薄片还能定量统计显微组分各占比例，以确定干酪根类型，对此周中毅等和肖贤明已进行过研究。

当岩石分散有机质进入过成熟阶段后，用元素分析、热解分析等判别干酪根类型都不太有效。周中毅等采用了孙祥生（1980）[1] 按显微组分划分的干酪根类型标准，并将按其标准划分的干酪根Ⅰ、ⅡA、ⅡB和Ⅲ四个样品，进行了人工热变实验，使其达到过成熟，然后进行光性鉴定和划分干酪根类型。肖贤明（1990b）对显微组分进行了更细的划分（表20-2）。

表20-2　过成熟干酪根显微组分划分及其原始显微组分分组（据肖贤明等，1990b）

过成熟干酪根组分划分	显微组分光学特征	原始显微组分分组
惰性组（I）	亮黄白色，具各向同性	惰性组（Ⅰ）
镜质组（V）	灰黄色，各向异性弱	镜质组（V）
微粒体A（MA）	密集的微粒状集合体，灰黄色，具明显各向异性	腐泥组A（SA）
微粒体B（MB）	更细的微粒状集合体，仅颗粒较大者具各向异性	腐泥组B（SB）
各向异性体（A）	多呈破碎状，反射率高，具强烈各向异性	壳质组（E）

在成熟度低的样品中还可以观察孢子的颜色，以确定有机质成熟度：黄色表未成熟，琥珀色、桔红色到棕色表成熟，暗棕色到黑色表过成熟。

三、用有机颗粒反射率确定其成熟度的方法

1. 测定对象的选择

据测定，随着干酪根碳含量的增高，反射率也有规律地变化。煤也有类似的变化：在从泥碳到无烟煤的煤化过程中，镜质体反射率（R_m^o）也按一定规律增加。镜质体反射率随着煤化程度增高而变大，是由于结构的变化引起的，是有物理意义的，故 R_m^o 可作为干酪根热演化的量度。按国际煤岩显微组分分类，镜质体分为结构镜质体和无结构镜质体，后者又可分为均质、基质、胶质和团块等镜质体，其中均质与基质镜质体占镜质组的90%以上，故它们是实测反射率的对象。但镜质体一般属Ⅲ型干酪根，在下古生界及海相碳酸盐岩地层中，由于陆源高等植物少，镜质体贫乏甚至没有，在这种情况下可用沥青反射率 R_m^{b0} 换算出镜质反射率 R_m^o，计算式为：

$$R_m^o = 0.656R_m^{b0} + 0.3364^{[2]} \quad 或\ R_m^o = 0.618R_m^{b0} + 0.40 \qquad (20\text{-}1)$$

但Durand的工作表明，当 R_m^o 大于1.5%时，R_m^{b0} 才高于 R_m^o。应注意的是一般应该选择原生沥青进行测定，但为其他目的也可测定后生裂隙沥青。

2. 测定方法

---

[1] 孙祥生等（1980），不同陆相沉积盆地生油母质类型及其演化特征。

[2] 丰国秀、陈盛吉，1989，沥青反射率和镜质体反射率的关系。

反射率测定主要使用配有硅光电池或光电倍增管的反光显微镜，样品的反射光通过光电倍增管的光电效应转换成电信号输出。光电倍增管的测定结果较精确，油浸下可测出反射率0.01%的微小变化。

测定前先用几块反射率标准片如光学玻璃、垂直光轴的石英和碳化硅等，对仪器系统进行校正，然后再测定样品。

样品在空气中（干物镜下）测定的反射率称为 R^a，在油浸物镜下测定的反射率称为 R_m^o。平均反射率是在不转动样品的情况下用非偏振光测定的。在偏振器与入射平面呈45°交角时，不插入分析器，用偏振光测定并转动载物台，可测最大反射率。

用反射率数据进行主岩热成熟度评价时，要注意岩性及不同变质程度。

四、新一代光学显微镜——共聚焦激光扫描显微镜简介

共聚焦激光扫描显微镜由三大部分构成：①观测系统，主要由一台配有扫描与探测氩离子激光装置的大型偏光显微镜与由步距马达控制的可沿 Z 轴高精度移动的聚焦载物台组成；②处理系统，为高功率计算机，控制整个系统，处理图像；③存储系统，为大储存量的光盘，库存各种图像和数据。

共聚焦激光扫描显微镜的优点和功能是：①采用共聚焦原理，排除杂散光的影响，图像高度清晰；②具有高放大倍数，如用100倍物镜可获16000倍放大倍数，具高分辨率（为普通偏光显微镜的1.40倍）；③制样简单，与普通偏光显微镜要求的片子相同，不需要扫描电镜所要求的专门制样；④具有一定深度的穿透力，可分层扫描，获得不同穿透深度的图像及三维重组立体图像。

共聚焦激光扫描显微镜在生物学、医学和材料学等领域中的应用已有不少成功例子，但在地学中的应用研究甚少，国外也刚刚起步。1991年，中科院地球化学所有机地球化学国家重点实验室新增加了该仪器，刘德汉等[1] 在国内首次用该仪器对生油岩作了探索性研究，获得了满意的结果。综合起来，应用共聚焦激光扫描显微镜可以加深以下几方面的研究：①研究烃源岩中有机显微组分的特征与成因；②研究细分散有机质在烃源岩中的赋存状态；③研究油气生成与运移过程；④研究孔隙结构特征；⑤研究源岩中的有机包裹体。需要说明的是上述对烃源岩的研究内容，同样可以用于对金属矿床中有关有机质的研究。

五、镜质体反射率（R_m^o）在层控矿床中的应用

笔者（1988）在研究广西大厂和南京栖霞山两矿区时，曾用镜质体反射率 R_m^o 值，计算了成矿时的古地温；并用流体包裹体均一温度与 R_m^o 建立了该矿区受热温度与时间之间的关系式。当时是将沥青反射率 R_m^{b0} 作为镜质体反射率 R_m^o 进行各种计算的，这显然是有误差的。现将广西大厂矿区的 R_m^{b0} 按（20-1）式换算为 R_m^o 并列入表20-3中。

从表20-3可见，远离岩浆活动区的芙蓉厂矿区，由均质沥青的最大反射率所换算的最大 R_m^{b0} 为4.09%。根据地质分析，设成矿的受热时间为200Ma，则可从Bostick（1973）的图中直接查得受热温度约为225℃。该值比流体包裹体均一温度的均值（270℃）低45℃，在流体包裹体均一温度测定的误差范围内。丹池盆地从成矿的中泥盆世到三叠纪连续沉积的累积厚度约5000m，据此求得该区平均地热增温率为：

---

[1] 刘德汉等（1991），共聚焦激光扫描显微镜在油气评价中的应用初探。

$$\frac{225℃ - 15℃}{5000m} = 4.2℃/100m \quad (20\text{-}2)$$

表 20-3　广西大厂矿区沥青反射率 R_m^{b0} 和由其所换算的 R_m^o 值

地　点	R_m^{b0} (%) 和 R_m^o (%)	均值	标准差	变异系数
龙头山 DL-4	R_m^{b0} 3.50 3.08 3.35 3.45 3.14 3.06 4.07 4.06 4.01 4.13 4.14 4.10 3.82	3.68	0.43	0.117
	R_m^o 2.63 2.36 2.53 2.59 2.40 2.34 3.01 3.00 2.97 3.05 3.05 3.03 2.84	2.75	0.285	0.104
龙头山 DL-3	R_m^{b0} 4.00 3.44 3.12 3.50 2.38 2.88 2.81 4.13 3.56 3.94 2.25 4.44 3.44	3.38	0.67	0.198
	R_m^o 2.96 2.59 2.39 2.63 1.90 2.23 2.18 3.05 2.67 2.92 1.81 3.25 2.59	2.55	0.438	0.172
芙蓉厂 WS-4	R_m^{b0} 5.34 5.11 5.33 5.72 4.69 5.45 5.39 5.14 5.58	5.31	0.30	0.056
	R_m^o 3.82 4.09 3.83 4.09 3.41 3.91 3.87 3.71 4.00	3.82	0.198	0.052

南京栖霞山铅锌矿床中沥青最大反射率为 4.88%，按（20-1）式换算的 R_m^o 为 3.54%。根据地质背景，设受热时间为 50Ma，则从 Bostick（1973）的图上查得受热温度约为 210℃。该区在 P_2^2—J_2 之间有一抬升后的侵蚀期，J_2 之后继续接受沉积至 E；从测定 R_m^o 值的黄龙组到第三系，扣除侵蚀丢失厚度，累积厚度约为 5000m。按（20-2）式计算，该区平均地热增温率为 3.9℃/100m。大厂、栖霞山两矿区均为高地热区。

近年来笔者在研究金矿床中的镜质体或沥青反射率时发现，每个矿区的 R_m^o 或 R_m^{b0} 值都有比较宽的分布区间，如桂东北的龙水金矿区 R_m^{b0} 在 1.25% 到 7.55% 之间，丹寨金汞矿床中 R_m^{b0} 在 1.48% 到 3.55% 之间，黔西南金矿区的 R_m^o 在 1.77% 到 4.336% 之间。造成金矿区 R_m^o 或 R_m^{b0} 值发生如此显著变化的因素可能有二：①不同岩性对有机质热演化的催化强度不同，使页岩中的 R_m^o 或 R_m^{b0} 值高于硅岩和碳酸盐岩中的；②成矿热水不均匀的蚀变作用，导致蚀变强烈处往往硫化物多，R_m^o 或 R_m^{b0} 值高，Au 矿化强。如龙水金矿 R_m^{b0} 的低值一般在未蚀变的围岩中，当接近矿体时 R_m^{b0} 值逐渐变高，在矿体中为最大。在丹寨金汞矿床中被辰砂或富 Au 石英脉穿插的沥青处，$R_m^{b0} = 3.04\% \sim 3.60\%$，而赋存于未矿化碳酸盐岩中的沥青的 $R_m^{b0} = 1.52\% \sim 1.63\%$。黔西南卡林型金矿区，Au 含量与 R_m^o 值呈线性关系：Au（10^{-6}）$= 2.2199 + 0.0894 R_m^o$（%），相关系数 $r = 0.7911$，它明显大于 $r_{0.1(4)} = 0.7293$，而略小于 $r_{0.05(4)} = 0.8114$。其可能原因是当含 SO_4^{2-} 的成矿热水在形成含 Au 的硫化物或同时形成含 Au 的与不含 Au 的硫化物时，有机质还原 SO_4^{2-} 为 H_2S，而本身失掉氢被氧化，并伴随放热反应，使 R_m^o 值变大。据此，R_m^o 值可作为矿化强度的指标。

第三节　成矿作用的有机地球化学研究

有机地球化学的主要研究对象是沉积岩中的分散有机质。有机地球化学的主要研究方法是综合性地引进有机化学、生物化学和地球化学等学科中的技术手段，将有机质从岩石中分离纯化，再采用高精度、高分辨率的先进仪器进行测试分析。利用分析结果可以研究有机质类型和成因特征、有机质形成的地质环境、金属元素与有机质的关系、有机质在成

矿过程中的作用等。

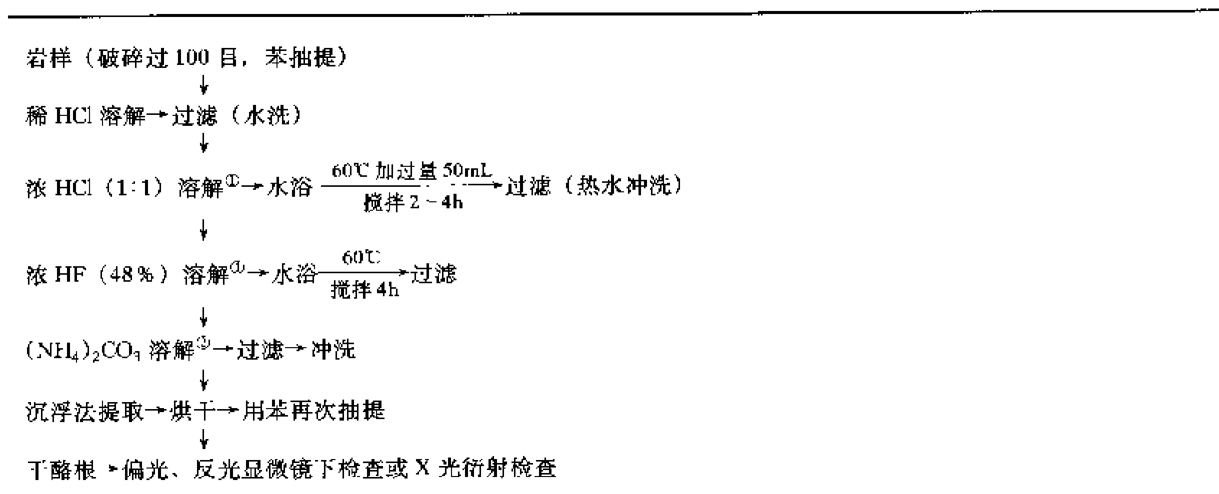
常用的研究方法有：①有机质分离分析，包括干酪根分离提纯、有机质抽提、生物标志物分离、有机元素分析、有机包裹体分析等；②仪器测试分析，包括红外光谱分析、热解-气相色谱分析、Rock-Eval 分析、气液色-质谱分析、稳定同位素分析等。

一、干酪根的制取

研究干酪根的方法大致可分为两类：一类是用岩样直接进行研究，如定碳化、反射率、热解色谱等；另一类是将干酪根从岩样中分离提纯后再进行元素分析、氧化降解、有机差热分析、自由基测定、红外光谱分析等。

干酪根的分离方法主要有物理分离方法和化学分离方法。物理分离方法包括：①奎斯法，其基本原理是利用干酪根与原油的亲和力强，易于被原油粘结在一起浮于水面，而各种矿物则易被水浸润而沉至水中；②沉浮法，是利用矿物的密度大于干酪根的密度（1.2～1.5）的原理，在重液中进行分离。由于岩石矿物类型的不同，处理方法也有所不同。纯的碳酸岩用盐酸处理后，再用物理分离法分离提取，就可获得纯净的干酪根；泥岩中因含大量的硅铝酸盐矿物，则需用化学分离方法。常规的干酪根分离流程见表 20-4。

表 20-4　干酪根分离流程　（据周中毅，1982）



①对泥岩要反复用 HCl、HF 处理；②如果没有新生的氟化物，可省略此步骤。

二、有机质的抽提、分离及测定

（一）有机质的抽提方法

将岩样中的分散有机质用有机溶剂或其它溶剂从中分离出来，并加以富集的方法称为有机质抽提。常用的抽提方法较多，但应用最多的有冷浸泡抽提法、索氏抽提法和超声抽提法。

冷浸泡抽提法是在常温下，将岩样与溶剂按 1:3 的比例，放在磨口瓶内进行浸泡，并不停地搅拌和更换新鲜溶剂。该方法的优点是设备简单，适用于野外实验。在常温下抽提时，抽提物较能反映岩样的原始组分。缺点是抽提不完全，不能做定量分析的项目。

索氏抽提法是将样品放在抽提器的样室内，使它不断地与回流冷凝下来的新鲜溶剂接触，使样品中的有机质不断地被溶解出来。在整个抽提过程中一直保持抽提物与样品分

开。此方法的优点是抽提比较完全，宜于作定量分析。缺点是抽提时间长，抽提物长时间处于加热状态下可能会造成氧化、聚合等二次反应。

超声抽提法以其快速，避免了抽提物受热等优点而越来越广泛地得到应用。超声抽提1小时相当于索氏抽提72小时的效率。此方法的缺点是残渣与抽提物的过滤较费时间，并有相当比例的抽提物是超声波作用的结果。

（二）抽提溶剂的选择

抽提所用的有机溶剂种类很多，有单一的或混合的。原则上，应根据样品中所需分析的有机质类型和性质来选择溶剂，应用极性相同、结构相似的化合物去分离提取相应的化合物。常用的溶剂有两大类：一类是氯仿或氯仿混合溶剂，氯仿的抽提物为氯仿沥青A，混合溶剂为氯仿、醋酸和甲醇（47:30:23）的共沸混合物，用于抽提烟煤镜煤组和孢子组中的可溶有机质；另一类是苯与甲醇的混合溶剂，抽提物中以烃类较多，即饱和烃、芳烃和O、N、S杂原化合物较多。据实验，最好的苯/甲醇的体积比为58:42。

（三）抽提物的分离与测定

1．抽提物的分离

用于抽提物分离的方法有柱色谱法、络合加成物法、薄层色谱法和凝胶渗透色谱法等。

柱色谱法是最广泛采用的分离方法，常用于有机质的族组分分离。由于该方法的缺点是流程长，所以目前已被快速高性能的高压液体色谱所取代。常用的玻璃色层柱的柱子长度与直径比应大于20。采用硅胶-氧化铝双重柱子吸附剂时，吸附剂与样品质量比为100～250，也可低于60。冲洗 剂与样品质量比为250。

络合加成物法，即0.5nm分子筛吸附分离法和尿素络合物分离法，主要用于正烷烃的分离。条状、粒状或粉末状白色天然或人工泡沸石经加热脱水后可产生许多大小相同的孔穴（直径0.5nm），将比它孔径小的物质吸附在孔穴中。0.5nm分子筛对于C_3以上的正烷烃吸附能力较强，但不吸附支链和环烷。此方法吸附正烷烃较完全，适合于定量测定。缺点是操作较麻烦，脱附流程长。尿素络合法是在饱和烃的石油醚或正己烷溶液中，慢慢地滴加尿素-甲醇饱和溶液，得到白色絮状尿素-正烷烃络合物。该方法操作简单，速率快。缺点是络合过程中会带入一些支链和环烷，故不宜做定量测定。

薄层色谱法具有耐腐蚀、热稳定性高、灵敏度高的优点。它能检出0.1～0.005μg的物质，对于分离少量多组分混合物是非常简便的。如将少许沥青溶于0.1mL的石油醚中，取10μL在硅胶薄板上展开，用50％的H_2SO_4喷洒显色、烘烤，即可使固醇类、维生素A等呈紫色，使游离脂肪酸等呈棕色，使饱和烃呈灰色等等。

凝胶渗透色谱法是利用溶液通过多孔性凝胶柱子时，溶质分子在固定相内渗透速度的差别而使物质分离的方法。

此外，还有酯化分离法，它是分离脂肪酸、氨基酸等带羧基化合物的常用方法。

2．可溶有机质的鉴定测试

分离后的可溶有机质需采取不同方法鉴定，不同类型的有机组分应采用不同仪器进行定性或定量分析（表20-5）。常用纸色谱法、薄层色谱法进行分离及定性或半定量鉴定。气液色谱-质谱-计算机系统主要用于分离、鉴定及测定未知化合物的结构。紫外荧光光谱用于鉴定不饱和共轭双键和芳烃类化合物，顺磁共振波谱仪用于测定自由基的波度，X射

表 20-5　岩石和原油中有机组分常用鉴定方法（据史继扬等，1982）

化合物类型	鉴定方法
吸附烃（C_1—C_7）	气相色谱
类异戊间二烯化合物、萜类、甾类	气相色谱、气相色谱-质谱-电子计算机、核磁共振、红外光谱、X射线单晶衍射
芳烃	薄层色谱、红外光谱、气相色谱-红外光谱、气相色谱-质谱、紫外荧光光谱、低温荧光光谱
卟啉、色素类	薄层色谱、分光光度计、紫外荧光分光光度计、纸色谱、气相色谱-质谱
氨基酸	氨基酸自动分析仪、气相色谱-质谱、纸色谱、薄层色谱、分光光度计
脂肪酸	薄层色谱、红外光谱、气相色谱-质谱
沥青质、干酪根	有机元素自动分析仪、红外光谱、热裂解气相色谱、顺磁共振、有机差热

线衍射仪用于测定分子间晶格距离、结构等。

三、生物标志物的测定与地球化学意义

生物标志物一般认为是生物体死亡后，在沉积作用及成岩作用过程中，在微生物作用、埋藏作用（温度、压力）、无机催化作用的影响下，经过物理、化学变化，最终生成的稳定有机化合物。类异戊二烯烃、萜类、甾烷和卟啉类等，就是沉积岩中这种具有特征性的生物标志物。沉积岩、原油、沥青和煤中的卟啉绝大部分是以金属络合物的形式存在的。最常见的络合金属是镍和钒，也可能有铁、铜、钴和锌等。卟啉的金属络合物很稳定，这就是它们能在地质体中长期保存下来的主要原因之一。目前这些生物标志物的研究成果已应用于沉积环境、古生态特征、油源对比和层控矿床的成因研究等方面。

1．生物标志物的分离测定

生物标志物的分离步骤如下。首先除去岩样表层或用有机溶剂清洗，凉干后粉碎过80目筛。将粉样用分析纯氯仿或石油醚索氏抽提一星期，抽提物经脱硫、沉淀沥青质后，倒入装填好氧化铝和硅胶的双重色层柱中进行分离，用120mL的正己烷或石油醚作为冲洗剂，所得流出液即烷烃。经紫外灯检查应无荧光，否则应重新分离。再用尿素络合法从烷烃中分离出正构烷烃，即得类异戊二烯烃、萜类、甾烷化合物。最后用气液色谱-质谱联用仪鉴定这些化合物。由气液色谱-质谱仪分析得出的有机化合物质谱图是以相对峰强为纵坐标、m/e 数值为横坐标绘制成的。从质谱图上可获得有机化合物的分子峰和特征碎片峰。

最新的卟啉化合物分离分析方法可查阅彭平安的论文“膏盐沉积环境浅成烃地球化学”。由于篇幅有限，在此不再赘述。

2．生物标志物的地球化学意义及其应用

有机地球化学研究表明，沉积物中存在的二萜类是高等植物树脂的最特征的生物标志，石油中的姥鲛烷、植烷的前身物则是由叶绿素的植基降解来的，在细菌中也含有藿烷和烯烃等。通过微化石和花粉分析，推测出甾醇主要来源于植物，而甾烷是由甾醇形成

的。这些有机化合物与生物的关系密切，所以研究它们的组成和演化具有重要的地球化学意义。

在研究层控矿床中的有机成矿作用时，杨蔚华等（1988）分别给出了某些层控矿床的烷烃、类异戊二烯烃、甾烷和萜烷类的质量-色谱峰，并利用姥鲛烷与植烷的比值（Pr/Ph）来恢复源岩的原始母质。经过对比生油母质和煤的 Pr/Ph 比值发现，在近似成熟度的情况下，生油母质的 Pr/Ph 比值要比煤的低。在澳大利亚，由高等植物的蜡质、树叶和孢子花粉所形成的高蜡原油的 Pr/Ph 值为 3.0～8.6；而由海藻等水生生物形成的低蜡原油的 Pr/Ph 值为 1.5～3.1。一般认为，甾烷中 $C_{27}\alpha\alpha$（20R+20S）/$C_{29}\alpha\alpha$（20R+20S）比值大的，其原始有机质由海生生物形成的可能性大；该比值小的，则由陆生高等植物形成的可能性大。根据这些原则，对照表 20-6 中的比值可认为，样品 BA_{23}、BA_{50}、DC_{4-1}和 EL_{15}的有机质的原始母质主要是由海藻等水生生物形成的，而 CH_6 的原始母质，可能是陆生高等植物和海水低等生物的混合体。

表 20-6　某些层控矿床中的生物标志物

标志物比 \ 地点	大厂硅岩矿 (DC_{4-1})	新晃重晶石 (BA_{23})	来宾重晶石 (BA_{211})	新晃藻硅岩 (BA_{50})	栖霞山灰岩 (CH_6)	易门白云岩 (EL_{15})
Pr/Ph	0.2755	0.3298	0.5000	0.3478	0.6897	0.1429
$\frac{C_{27}\alpha\alpha\ (20R+20S)}{C_{29}\alpha\alpha\ (20R+20S)}$	0.6570	1.1615	0.5636	1.2778	0.3517	—

彭平安应用生物标志物、干酪根特征、有机质与无机质联系等研究方法，以江汉盆地潜江组沉积物为主要研究对象，结合其他环境样品，详细地讨论了不同沉积环境浅成烃地球化学特征。特别是在对金属卟啉的研究中，他首次发现了膏盐沉积环境中新的自由基卟啉和金属卟啉，并建立了一系列卟啉化合物的环境判别指标。

四、热解气相色谱测定和热蚀变研究

1. 热解气相色谱测定

热解仅仅是指通过热能使一种化合物转化成另一种或几种化合物的变化过程。热解气相色谱法是将不挥发的高聚物在热解器中裂解为挥发性的产物，再送入气相色谱仪进行分析的方法。

Rock-Eval-GC 分析，即是将生油岩评价仪（Rock-Eval）与气相色谱仪（GC）联用的一种热解气相色谱分析方法，对岩样分析不仅具有定性的概念，而且可对热萃取烃（S_1）和热降解烃（S_2）的有机质成分进行定量测定。该方法具有 Rock-Eval 和可溶有机质、干酪根裂解色谱分析的效果，最大的优点是省略了有机质抽提分离和干酪根制备这两个复杂步骤，避免因样品受污染而出现的指纹色谱图，高温热解可获得反映干酪根演化程度的降解因子；分步热解法是用原岩样在 250℃、400℃、600℃、750℃、900℃进行分步热解，这样可以通过一次实验在同样的条件下鉴定出它的可溶馏分及不可溶馏分组分，也能得出热解产物的总貌（C_1—C_{30}）。所以，研究者可以根据研究目的的不同采用不同的热解方法。

2. 热蚀变的研究

热解色谱分析应用于生油岩成熟程度方面研究的例子已经很多了，但很少应用于金属矿床源岩的热蚀变研究。这里简要介绍一下 P. I. Robert 等（1986）应用 Rock-Eval 分析、镜质体反射率测定等方法研究了内华达阿利盖特山脊（Alligator Ridge）金矿床中原生有机质的热水成熟度。

内华达州怀特派因县（White Pine Country）阿利盖特山脊金矿床产在中古生代碳酸盐岩层中，伴生有银、砷和锑等矿化。金矿化的母岩是 Pilot 页岩，金矿化集中在 Vantage Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ透镜状矿体中。对 VantageⅡ露天采场 Pilot 页岩样品的研究鉴别出两类有机质：分散有机物和焦沥青。在阿利盖特山脊可能影响于酪根成熟度的作用仅有两种，即深部掩埋和热水活动。所以，阿利盖特山脊的浸染型金矿床是研究有机质熟化作用和热水活动之间关系的适合地方，也是评价有机质成熟作用和金矿化之间关系的最佳研究区。

1）实验方法：热解分析是在 Delsi Rock-EvalⅡ型热解仪上进行的，步骤如下。将采集的样品粉碎至约 - 90 目，把大约 100mg 的粉末状岩样装入一金属坩锅内，并送入热解炉中。在 300℃条件下恒温加热 3 分钟，使样品中的游离烃（S_1 峰值）挥发出来。通过氦气流把游离烃从热解炉中分离出来并带到火焰离于化鉴定器中检测，此时要防止样品燃烧。然后，将样品以 25℃/min 的速率加热到 600℃，使热降解烃（S_2 峰值）从干酪根中释放出来。在 300℃和 425℃之间，加热过程中由于酪根降解的 CO_2（S_3 峰值）一直储存到加热结束，然后被释放出来并送入热传导性测定仪中测量其丰度。随着加热程序的进行，其余的有机质燃烧，从面可测定出所出现的有机碳总量。

干酪根和成熟度的鉴定可由氢指数（*HI*）和氧指数（*OI*）提供，其计算方法为：

$$HI = 100 \times \frac{S_2}{\text{总有机碳}}; \quad OI = 100 \times \frac{S_2}{\text{总有机碳}}$$

干酪根Ⅰ和Ⅱ型具有高的氢指数值和低的氧指数值，而Ⅲ型则有低的氢指数值和高的氧指数值，两个参数都随成熟度的增加而降低。

2）结果与讨论：热解结果，特别是由氢指数所指出的有机质的成熟度，可能与样品接近金矿化的程度有关。为确定背景有机质的类型、丰度及成熟度，对 9 个样品做了热解分析，结果表明 Pilot 页岩和 Chainman 页岩中的干酪根是Ⅰ型或Ⅱ型的，成熟度达到湿气阶段。图 20-1 是修改了的 Van Krevelen 图。图中 8 个 Pilot 页岩样和 1 个 Chainman 页岩样的 *HI* 值和 *OI* 值反映样品的成熟度与采自附近石油井的样品的是相似的。Pilot 页岩的平均氢指数为 289，氧指数为 28。与干酪根的直接化学分析结果的对比表明，这些样品的 H/C 原子比值略小于 1，O/C 原子比值约为 0.04。Pilot 页岩的 $C_{有机}$含量为 0.75%～2.78%，平均为 1.47%。VantageⅡ矿区矿化样品氢指数值的变化范围为 1～55，未矿化样品的为 10～76。氢指数值与干酪根化学分析结果的对比表明，采自 VantageⅡ矿区的样品的 H/C 原子比值为 0.5～0.6，并且矿化样品的 *H/C* 比值一般都比未矿化的低。对于Ⅰ型和Ⅱ型干酪根来说，这样的氢指数值可表明，采自 VantageⅡ矿区附近样品中的干酪根是过成熟的，并超出了于气阶段。这个地区所采的矿化样品和非矿化样品的有机质成熟度明显高于区域背景值这一事实（图 20-2），说明热水系统的热效应影响范围比野外可识别的具矿化蚀变特征的范围更加广泛。

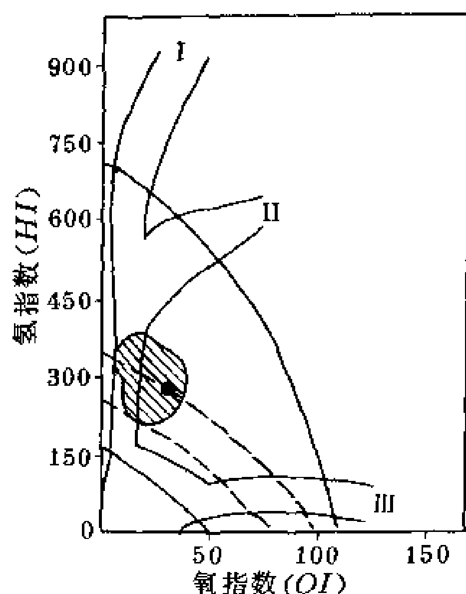


图 20-1 阿利盖特山脊含碳质岩性区域背景样品的干酪根成熟度

斜线区是 8 个 Pilot 页岩样的，黑色圆点是 1 个 Chainman 页岩样的。Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ示干酪根的类型

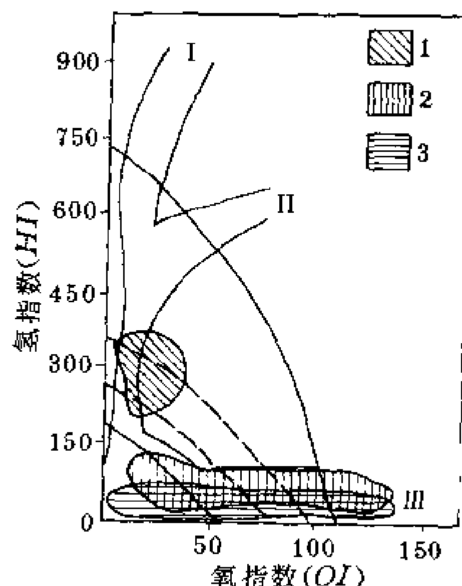


图 20-2 Vantage Ⅱ 矿区热蚀变干酪根成熟度

1—区域背景样品的；2—未矿化的样品（Au<0.07×10^{-6}）；3—矿化的样品（Au>0.7×10^{-6}）。Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ示干酪根的类型

由于发现背景区样品和空间上与矿化关系密切的样品之间，在有机质丰度和类型上均没有根本的差异，因此可以认为研究区的有机质是同生的，并且主要是海相成因的。矿化前，阿利盖特山脊附近的有机质已成熟到湿气阶段，Vantage 矿区的热水系统的活动使区内有机质的成熟度大大增高，并超出了正常的后生作用期间所能达到的程度。热解法分析的氢指数值与传统的地球化学指示标志在应用结果上非常一致，证明它是有机质成熟度的最精确的指数。上面的方法可应用于调查和圈定与热水矿床有关的热异常。

五、稳定同位素的测定与应用

自然界中元素的同位素组成差别很大，与有机地球化学密切相关的所谓生物元素，如碳、氧、氢、硫等，均是沉积岩、石油、煤、沥青等有机质组成的基础。在地质演化过程中，天然分馏过程的总趋势是随着深部物质向地表物质的演化，同位素的分馏程度增加。引起同位素分馏的主要作用有：①同位素交换反应；②动力同位素效应；③物理化学效应。

1. 稳定同位素样品的制备与测定

在制备稳定同位素的样品时，要合理地挑选样品，进行化学处理时要特别小心，严格控制工作条件，以免造成同位素分馏。

测定同位素的方法很多，如中子活化法、光谱法、质谱法等，而最常用和最有效的还是质谱法。

1）碳、氧稳定同位素样品的制备与测定：用稳定同位素质谱仪分析碳和氧时，要求把样品制备成二氧化碳。常用的制备方法有以下两个。磷酸法是让样品与 100％的磷酸在

恒温（25℃）下反应，生成的H_2O用液氮酒精冷阱除去，将生成的CO_2气收集在瓶内作质谱分析。有机物质燃烧法是将有机物样品放在抽真空后通氧的燃烧炉内，借助氧气和CuO的氧化作用，使有机质在高温下完全燃烧产生CO_2和H_2O，将H_2O用－50℃左右的液氮酒精冷阱除去，而CO_2用浸在液氮冷阱中的样品瓶收集，供质谱测定。

2）氢同位素的样品制备与测定：有机物的氢同位素样品制备，可先按碳、氧同位素样品制备方法使有机物样品与过量的氧气燃烧，氧化成CO_2和H_2O。在燃烧炉的出口端，利用炉子的传导热，在450℃区间放入银网，除去样品中的硫化物。在载气气路中放入无水过氯酸镁及碱石棉，去掉载气中的H_2O和CO_2，然后再按下列方法制备氢气（王大锐，1991）。锌炉法是将反应生成的水用冷阱转移并反复多次，使其通过400℃的锌炉而产生氢气，再将高温处理过的活性碳放入样品收集管，在低温（－196℃）条件下，将生成的氢气全部吸附，而在室温条件下氮气即可完全释出，供质谱仪测定。封管法是将反应生成的水转移到放有150mg金属锌粒的硬质玻璃管中，将水和锌粒一起封闭在玻璃管中，然后放入高温炉中，在450℃的条件下反应3小时，收集反应生成的氢气。

3）硫的稳定同位素样品制备与测定：硫同位素质谱仪测定气体为SO_2。将样品与混合溶剂（$HI:HCl:H_3PO_4=47:3:50$）加热回流，产生的H_2S可以经反应生成CdS沉淀下来，再将CdS用CuO氧化成SO_2送质谱仪测定。高硫重质石油和沥青加氢，在900℃下使硫化物还原成H_2S，再用醋酸锌吸收氢气，收集SO_2供质谱仪测定。

4）天然气的氮用液氮冷阱分离后通过200℃的Cu-CuO，除去CH_4，然后用液氮温度（－196℃）的活性碳定量吸附N_2，释出He。

2．稳定同位素的地球化学意义及其应用

1）地球化学意义：仅对碳、氢、氮、硫的稳定同位素作如下介绍。

碳同位素：现代沉积物有机质的碳同位素变化要比生物的小，海泥有机质的$\delta^{13}C$平均值为－20‰，淡水沉积物有机质的$\delta^{13}C$平均值为－25‰，湖泥有机质的为－27.5‰～－32.5‰。石油的$\delta^{13}C$平均值为－25‰～－26‰，略低于海生浮游生物的，而与海生浮游生物的类脂物很相近。甲烷的$\delta^{13}C$值与母岩成熟度有关。在未成熟的沉积物中，存在生物来源的甲烷，$\delta^{13}C$值小于－60‰，由海相母质生成的甲烷，$\delta^{13}C$值约为－45‰。煤的$\delta^{13}C$值接近于树木的平均值（－25‰）。

氢同位素：陆相淡水贫氘，δD值为－2‰～－9‰，海水富氘，δD值为0‰～－20‰。不同生物来源所形成的石油的氢同位素组成有明显差异，海相原油的δD值在－80‰～－181‰之间，非海相原油的为－130‰～－163‰。与碳同位素组成一样，原油的δD值主要取决于生成原油的原始有机质。现代树木的δD值为－34‰～－112‰，藻类的δD值较低，蓝绿藻的δD值为－107‰～－146‰。

氮同位素：现代沉积土壤的$\delta^{15}N$值平均为6.2‰，这是由于抵抗细菌代谢的有机氮化合物残留在土壤中造成的。由于海水的脱氮作用及富集^{15}N的有机质不断地带入，海洋含氮化合物的$\delta^{15}N$值高于河水的（平均为8.9‰）。石油的$\delta^{15}N$值接近于沉积岩有机质的，变化范围窄。泥炭和煤的$\delta^{15}N$值与植物的相近，海洋浮游植物和海藻的$\delta^{15}N$值平均为7‰。煤的变质作用不引起同位素分馏。

硫同位素：海洋沉积物中有机质的$\delta^{34}S$值为－35‰～15‰。在黑海现代沉积物中，含H_2S区域的$\delta^{34}S$值为－20‰～－36‰，而含氧带沉积物的$\delta^{34}S$值为－6‰～－21‰，

有机体死亡之后所产生的有机硫对硫的组成影响很小。海相石油的 $\delta^{34}S$ 值与同期海水有关，较同期海水硫酸盐轻，随时代变老，两者接近，而非海相石油与同期海水无关。高 $\delta^{34}S$ 值的煤是在近岸水体中产生的，而低 $\delta^{34}S$ 值的煤是由内陆泥炭沼形成的，这显然反映了原始母质的同位素组成的差异。

2）实例介绍：B. Křibek（1989）在研究捷克的 Bohemian 地块矿体中有机质的作用时，应用有机质的碳同位素组成，探讨了金属矿床中有机质的原始母质类型与来源，以及有机质的碳同位素组成与金属微量元素的关系。

在 Bohemian 地块中，大部分地质时代都有富有机质的地层存在，有机质的堆积与基底的海底火山活动、海浸沉积方式以及湖沼和近海环境有关。最大的富碳沉积物堆积发生在元古宙晚期和早古生代，此阶段微量元素和硫都聚集在黑色粘土岩中，伴生的金属元素是由同期火山活动带来的，形成与元古宙叠层石有关的黄铁矿-磁黄铁矿和 U-V-Sb-Au 成矿带。紧接着，加里东期和海西期变质作用再次活化黑色粘土岩中的金属和硫，形成浸染状金铀矿床。这些矿床的典型特征是存在富轻碳同位素的沥青（$\delta^{13}C$ 值为 −40.8‰～−56.5‰）和标志生物来源的植烷和姥鲛烷。

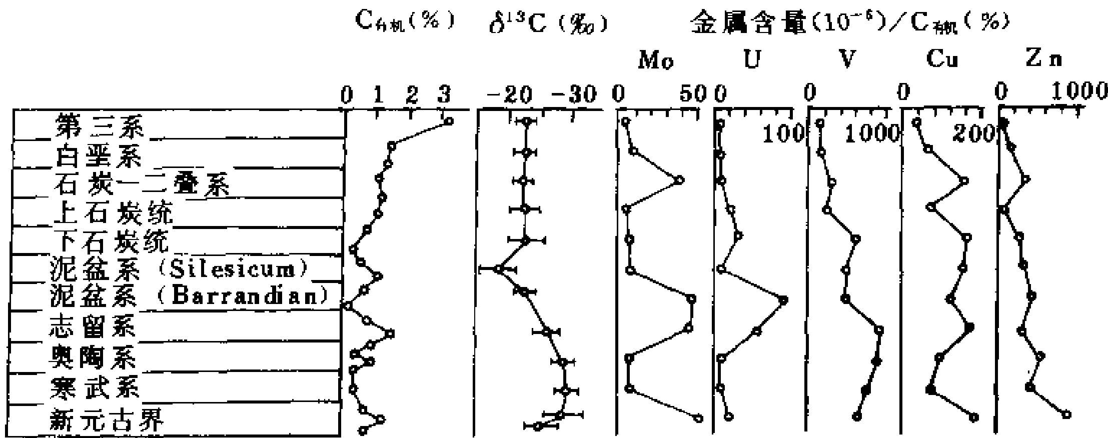


图 20-3 Bohemian 地块黑色页岩中的有机碳同位素和金属元素与有机碳含量的比值
（据 B. Křibek 1989 年资料改编）

图 20-3 列出了 Bohemian 地块中黑色页岩的有机碳同位素成分和金属元素与有机碳含量的比值。在元古宙和早古生代的有关地球演化阶段，水生生物是唯一的有机质来源，同位素成分变化范围较广（$\delta^{13}C$ = −15‰～−31‰）。据研究，这种富轻同位素的程度是与水的深度呈反比的。因此，大部分元古宇、寒武系和奥陶系黑色页岩的负 $\delta^{13}C$ 值是由浅水环境中的有机质降解导致的，而少部分元古宇、泥盆系黑色页岩的负 $\delta^{13}C$ 值由深水环境中的有机质降解导致的。从泥盆系开始，Bohemian 黑色页岩的 $\delta^{13}C$ 值受控于陆相高等植物，$\delta^{13}C$ = −20‰～−27‰。后石炭系稳定的同位素信号对应于二叠系、白垩系和第三系沼湖环境的沉积作用，表明湖泊或沼泽逐渐长满了植物。上述三个地层中的树干的 $\delta^{13}C$ 为 −25.6‰～−25.8‰，这与图 20-3 给出的结果是一致的。该值的偏移是由于湖中浮游生物有机碳的混人所致。同位素数据不仅能指示有机质的来源，而且也部分指示出它的沉积模式。

六、有机包裹体的研究

有机包裹体属于流体包裹体的一种特殊类型，主要由有机的气体、液体或后期演化的固体组成。因此，它不仅能反映成岩成矿流体的本质特征，还能表征成岩成矿流体的原始母质。

包裹体的有机质主要形成于油气生成、运移和聚集的过程中（施继锡，1989），因此，它是油气藏形成、演化与评价的重要标志。而油气藏的形成规律及地质条件，与层控矿床中的沉积改造型矿床是十分相似的。沉积物中的有机质，从微生物降解到成岩热降解转化成油气的演化阶段，以及烃类运移聚集形成油气藏阶段，甚至在油气藏破坏之后的储层沥青形成阶段和变质过程中形成石墨的阶段等，均与沉积改造型矿床的形成有一定的关系。生物腐败阶段相当于沉积改造矿床的沉积阶段，以热降解为主的演化阶段相当于沉积改造矿床的改造阶段。当油气生成并聚集形成油气藏时，分散于沉积岩中的某些元素也可能经过轻微改造，形成各种沉积改造矿床。因此，油气藏往往与Hg、Sb、Pb-Zn、As、Cu、U等沉积改造矿床共生或相邻。有机包裹体的研究不仅适用于油气矿床，也适用于金属、非金属层控矿床。

1．有机包裹体的类型

合理的包裹体分类可以反映出成岩成矿流体的本质特征。施继锡（1989）根据他们的经验及前人的资料（Burruss et al.，1980），按烃类的含量及常温下的相态，初步将有机包裹体划分为两个大类八个亚类（表20-7）。不同类型的有机包裹体代表了一定的成因机制及地质意义。而有机包裹体的相组分特征则反映了有机质的演化程度（表20-8）。

表20-7　有机包裹体分类（据施继锡，1989）

类型	相　　态	产　　状	实　　例
烃有机包裹体	（1）由一种液态烃组成	多在低—高成熟原油阶段形成	河北平泉
	（2）由两种以上液态烃组成	在低—高成熟原油阶段形成	广西十万大山
	（3）由气态烃+液态烃组成	各演化阶段均常见	华北、苏北
	（4）主要由气态烃组成	多在最终甲烷气阶段形成	威远、赤水
	（5）主要由固体沥青组成	最终甲烷气阶段、变质阶段多见	上林、贵州
含烃有机包裹体	（1）由液态烃+盐水溶液组成	低成熟—高成熟原油阶段形成	江汉
	(2)由液体烃+气态烃+盐水溶液组成	高成熟原油阶段形成	任丘、川西
	（3）由气态烃+盐水溶液组成	高成熟原油及最终甲烷气阶段形成	四川

表20-8　有机包裹体的相组分与有机质演化程度的关系（据施继锡，1989）

相组分	液态烃为主，有少量气态烃	气态烃为主，有少量液态烃及沥青	沥青为主，有少量气态烃
演化程度	低	较高	高
与有机质的关系	油	气	沥青
实　　例	江汉、华北、苏北	四川、威远	广西、贵州

2．有机包裹体的成分研究

有机包裹体成分研究的目的在于了解成矿流体中的有机质的化学组成、存在状态及定量地测定其浓度等。由于有机包裹体成分的多样性，既有气体、液体也有固体，既有有机组分也有无机组分，因此有机包裹体成分研究的难度很大。李本超、贾蓉芬（1987）对包裹体中有机气体、液体和同位素组成分析方法曾作过简单的综述。

1）包裹体中有机气体分析：包裹体中气体的分析主要有三个步骤：打开包裹体释放出气体；从主矿物中提取全部释放的气体；用气相色谱或色谱-质谱仪分析这些气体。其中打开包裹体和提取气体是最重要的一环，最新方法有以下几种。

热爆法：Horsfield et al.（1984）详细报道了用这种方法测定有机气体的流程。样品首先用超声波清洗，然后用 氯仿、丙酮、10％HCl 和二次蒸馏水清洗，利用裂解色谱仪进行包裹体爆破，最后送气相色谱分析。

压碎法：Andrawes 等（1984）报道了最新的压碎装置。在氦气流下压碎样品，用气相色谱直接测定气体成分。

真空球磨法：这是提取包裹体气体最初使用的方法，即将样品置于真空容器内进行球磨，使样品粉碎释放出气体，收集气体供气相色谱分析。近年来，Kazaitaya 等（1985）报道了与真空球磨或真空压碎相似的真空打碎装置。

2）包裹体中可溶有机质的分析：Kvenvolden 等（1971）研究非洲西南部石英晶体中的流体包裹体时，采用了下列方法。先将样品放在索氏抽提装置中，用苯-甲醇混合溶液清洗，洗净后的样品放在氧化铝研钵中加正己烷压碎，并抽提，抽提液浓缩后进行色谱和色-质谱测定。结果表明包裹体中可溶有机质以正烷烃和类异戊二烯烷烃为主，正烷烃分布至少从 nC_{10}到 nC_{33}，大于 nC_{17}的正烷烃的浓度随碳数的增加而有规律地减少。类异戊二烯烃同系物，从 C_{14}到 C_{20}以异常高的浓度存在，这些碳氢化合物的分布和分子组成说明它们主要来源于生物。

3）包裹体中有机碳的同位素测定：主要有两种方法。一种是收集气体中的有机物，将其经 Cu-CuO 炉氧化转化为 CO_2 进行质谱分析；另一种是将用有机溶剂抽提洗净的样品放在研钵中压碎后，用苯-甲醇混合溶液抽提，抽提物干燥后进行碳同位素测定。

3．应用实例

中国科学院地球化学研究所粤西金矿队在粤西金矿带成矿规律及远景预测研究中[1]，测定了矿床中矿石、围岩及花岗岩的包裹体特征、包裹体有机成分等，用以解释成矿环境与成矿溶液性质。表 20-9 是粤西金矿带中龙水和高凤两金矿床的包裹体类型及有机成分分析结果。

从表 20-9 中可知，龙水及高凤矿床矿石的流体包裹体类型均属气液包裹体和有机包裹体，成矿溶液具有中低温、高盐度的特点。在成分上除含大量的 CH_4 外，普遍含有微量的 C_2H_6、C_3H_8 和 H_2，而 O_2 仅在高凤矿床的个别样品中见到，这说明成矿时为还原环境。高凤矿床的（CO_2+O_2）/（$CH_4+C_2H_6+C_3H_8+CO+H_2$）比值低于龙水的，这说明龙水矿床的成矿溶液相对富 CO_2，形成于略氧化的环境。龙水的成矿溶液的 Na/K、Cl/F、H_2O/CO_2、（CO_2+O_2）/（$CH_4+C_2H_6+C_3H_8+CO+H_2$）比值特征表明，龙水矿床的成

[1] 中国科学院地球化学研究所粤西金矿队等，1991，粤西金矿带成矿规律及找矿远景预测。

矿条件比高凤矿床的更有利于 Au 的迁移和沉淀。

表 20-9　成矿溶液特征及其与地层、花岗岩中溶液对比（据中科院地化所粤西金矿队等，1991）

矿　床		龙水金矿床 Ⅱ号带矿石	高　凤　金　矿　床		
			Ⅰ～Ⅳ号带矿石	寒武系	燕山花岗岩
包裹体类型		气液包裹体 有机包裹体	气液包裹体 有机包裹体	气液包裹体 有机包裹体	气液包裹体 气体包裹体 CO_2 包裹体
t（℃）		131～253	120～250		
盐度（$w_{NaCl\ eq}$，%）		9.9～15 平均 12.3（10）①	9.2～16.7 平均 14.44（4）	23	15～16
特征成分（10^{-6}）	O_2	无	1 个样 0.1，4 个样无	未　测	0.4～0.5
	H_2	0.0561～0.226 平均 0.1196(5)	0.171～0.091 平均 0.076(6)	未　测	0.137～0.278 平均 0.208
	C_2H_6 C_3H_8	有	有	未　测	有
Na/K②		0.65～1.87 平均 1.40(5)	0.21～2.71 平均 1.0(6)	未　测	0.89～1.09 平均 0.99(2)
Cl/F		1.18～1.95 平均 1.65(5)	0.21～2.11 平均 1.05(6)	未　测	2.42～3.45 平均 2.94(2)
H_2O/CO_2		6.57～28.19 平均 17.44(5)	14.29～191.11 平均 75.98(6)	未　测	101.99～145.63 平均 123.81(2)
$\frac{CO_2+O_2}{CH_4+C_2H_6+C_3H_8+CO+H_2}$		24.36～48.18 平均 35.16(5)	0.76～5.84 平均 2.45(6)	未　测	1.52～2.64 平均 2.06(2)

①括号内为样品数；②本栏中的元素和化合物符号均表示它们的质量分数。

第四节　模拟实验

沉积矿床的形成，除火山沉积矿床和热水沉积矿床外，一般都包括母岩的风化、元素的迁移及聚集成矿等阶段。传统的地质学仅从物理化学、无机地球化学的角度探讨各阶段的机制，实际上，有机质在风化、搬运、沉积、成矿的全过程中都起着非常重要的作用。

有机质与金属元素间的模拟实验的目的就是通过金属-有机络合物的合成实验，在有机质参与下的金属元素淋滤实验，有机质对金属元素的吸附实验等项模拟实验研究，来再现有机质在金属元素迁移与沉积过程中的作用，以利于了解金属矿床的形成机理。

一、金属-有机络合物的合成实验

地质体中的有机质，除分布广泛外，随着地质条件的变化，有机质类型也有所差别，其与金属离子的络合能力无疑也是不同的。这从有关的实验中得到了证实（杨蔚华等，1988）。采取类似于 Rashid（1971）的实验方法，进行了不同来源的腐植酸对金属络合能

力的模拟实验，结果列于表20-10中。从表20-10可看出，不同来源腐植酸对金属元素有较强的络合能力，这是共性，但不同来源或不同类型的腐植酸对金属元素的络合能力是有差别的，如风化烟煤中胡啡酸对Pb络合的能力较另外两种胡敏酸强；而河流沉积物中的胡敏酸对金属的络合能力一般大于湖相沉积物中的。再从母体腐植酸与金属-腐植酸络合物的红外光谱测定结果可看出，河流的母体腐植酸及其金属络合物的红外光谱与湖相的基本相似，说明腐植酸与多金属元素络合时，羧基（—COOH）脱氢是个重要的形式，络合金属的能力与腐植酸所能游离出的氢离子浓度有关，同时与腐植酸的类型以及聚合程度有关。聚合程度低的腐植酸含有较丰富的—COOH和C=O，因而络合金属的能力就大些。

表20-10　不同来源腐植酸对金属的络合能力（据杨蔚华等，1988）

腐植酸	络合量（mg（金属）/g（腐植酸））				
	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe
风化烟煤胡啡酸	188	487	165	274	586
河流沉积物相胡敏酸	180	264	336	373	312
湖相沉积物胡敏酸	138	160	216	200	286

二、金属-有机络合物的热稳定性研究

Saxby（1973）指出，地层中常见的半胱氨酸和胱氨酸通过含氧、氮、硫的官能团与多种金属配位体结合，这类金属-有机络合物在200℃时分解。在地质过程中由于温度-时间补偿效应，可能在低于200℃时也能分解。Saxby选择了半胱氨酸作为金属络合剂，在一定的温度和压力条件下，用自己制备的纯的各种金属-半胱氨酸络合物，成功地进行了三个实验。

通过实验，Saxby认为金属半胱氨酸络合物在成岩过程中除10%以下的金属离子被吸附在残留的干酪根上外，绝大部分金属-有机络合物转化为金属硫化矿物。

在80年代，王玉荣等（1986）做了有机-锌络合物的热稳定性实验，结果如图20-4所示。从图中可看出，随温度增高，闪锌矿在胡啡酸溶液中的溶解度迅速增加，当温度超过190℃时，溶解度随温度增高而急剧下降。红外光谱仪测定表明，当温度超过190℃时，分子中的极性基团，如—COOH、—CO等从腐植酸分子中断裂，从而失去对金属的络合能力。国内外大多数沉积改造铅锌矿床的矿物包裹体及稳定同位素研究表明，成矿温度一般在100～200℃区间。因此，可认为腐植酸-Zn（Pb）络合物作为元素的重要迁移形式，其热稳定性是足够的。

后来，杨蔚华等（1988）在研究有机质在层控矿床成矿中的作用时，又增做了闪锌矿在脂肪酸和氨基酸溶液中的溶解度随温度变化的实验。该实验以乳酸代表脂肪酸，以EDTA代表氨基酸，实验结果列在图20-5中。该图表示出与胡啡酸-Zn络合物（图20-4）相似的结果，乳酸-Zn络合物和EDTA-Zn络合物的热分解温度分别为（180±5）℃和（200±5）℃。在EDTA-Zn络合物溶解曲线中出现的两个峰值中，第一个峰值所对应的温度约为（140±5）℃，此峰值温度可能表示EDTA分子中氨基首先发生断裂，引起溶解度下降；第二个峰值所对应的温度约为（200±5）℃，表示EDTA分子中羧基发生断裂而引起矿物溶解度下降。

从上述两项实验可知，这三种类型的锌-有机络合物的热分解温度范围应在180～200℃区间，此温度区间也是某些层控铅锌矿床形成的温度区间，因此，锌-有机络合物可能是一种重要的锌的迁移形式。

三、有机质对金属元素的吸附实验

有机质演化的早期，产生大量溶胶与凝胶体，它们具有相当大的表面积和吸附能力，可以将大量金属吸附在胶体表面。B·M·拉廷斯基在研究胡马林煤矿中的锗时认为，锗的聚集是由于在原始有机质分解时期，腐植酸凝胶体从水溶液中吸附了锗。H·L·翁格等（Ong，1968）指出，

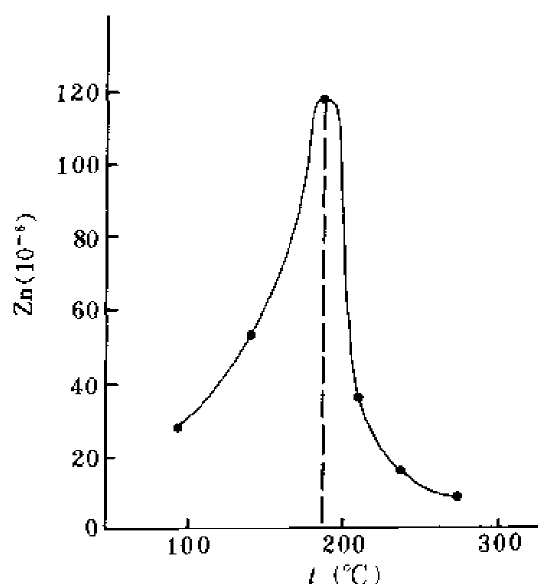


图20-4　闪锌矿在1‰胡啡酸溶液中的溶解度与温度的关系

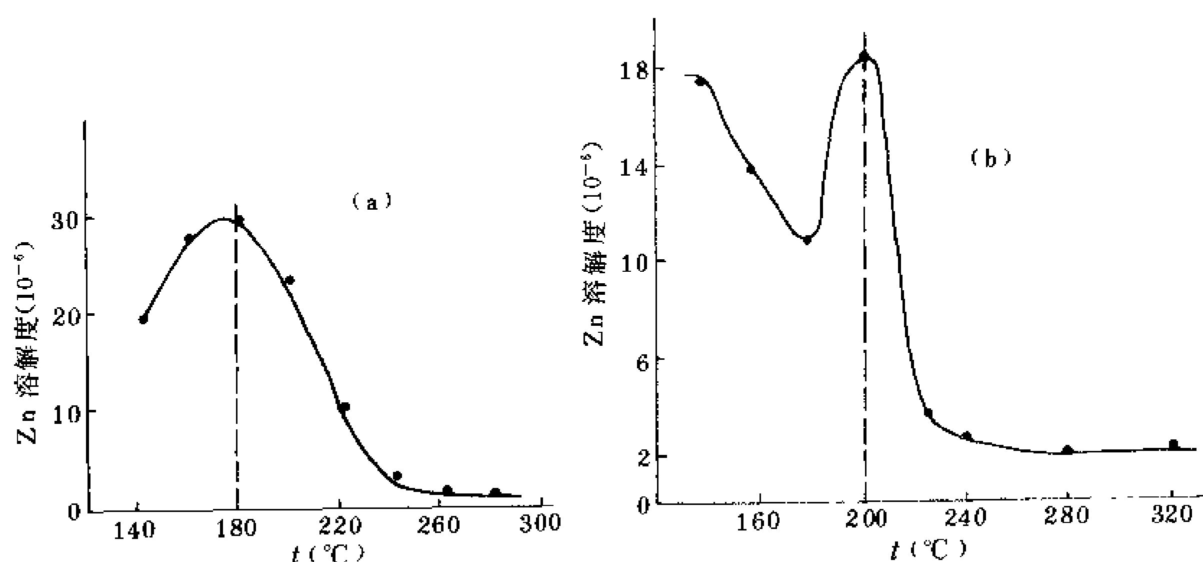


图20-5　闪锌矿在各种有机溶液中的溶解度

(a) 闪锌矿在1%乳酸溶液中的溶解度；(b) 闪锌矿在1‰EDTA溶液中的溶解度

铁与有机质结合的性质具有疏水胶体的特征，即金属与有机质结合是纯物理现象，金属离子加入金属-有机胶体会被吸附到稳定层。J·弗格森和B·布贝拉（1974）指出，绿藻与铜、铅、锌溶液作用时，除生成金属-有机络合物外，还可以物理吸附方式将金属富集在粒状有机物质中。由此看出，有机络合作用与物理吸附并不是互相孤立的，物理吸附很可能就是有机络合作用的先导，这点可从有机质对铀的吸附模拟实验中得到证明。

综合产子坪铀矿床的各种地质现象和研究结果，胡凯等（1987）选择海藻（以褐藻为主，采自海南岛三亚海湾潮间带）、藓煤、木质煤（云南金所）、腐植酸（市售）三种类型

有机质为基本实验用样品，配制了一定浓度的含铀（UO_2Cl_2）标准溶液，模拟了在不同的时间、pH 值、铀浓度等条件下，有机质对铀的吸附作用，重点探讨了有机质在含铀建造的形成、成矿过程中铀的活化转移和沉淀机理。

从实验结果可得出如下结论。①随着时间的增长，海藻吸附富集铀的总量增大。反应在 72 小时后吸附基本达到平衡状态，此时，海藻可吸附溶液中约 80% 的铀（图 20-6 (a))。②pH 值在 4.0～8.0 之间时，吸附作用显著，当 pH=8 时，铀的吸附量最大；当 pH 值增大到碱性条件时，吸附率突降。这表明，在弱酸至弱碱性条件下，有机质最易吸附溶液中的铀离子，而这种介质条件与海洋环境和地下水性质相似（图 20-6 (b))。③溶液中铀浓度越高，被有机质吸附的铀的绝对量越大（图 20-6 (c))，但有机质的相对吸附率却随溶液中铀浓度的增加而减小（图 20-6 (d))。④相同成熟度的三种类型有机质的吸附率均在同一水平上（图 20-6 (e))，无明显区别，这说明无论是来自海洋和陆地的有机质，还是来自混合类型的有机质，对溶液中的铀均有较强的吸附富集能力。⑤将不同成熟度的有机质样品与含铀溶液反应，结果表明（图 20-6 (f))：当反射率 $R_m^o<1.2$ 时，吸附率通常在 80% 以上；当 R_m^o 由 1.2 变成 2.0 时，吸附率逐渐降低；当 $R_m^o>2.0$ 时，吸附率又显著上升，并达到最大。从以上结果可知，在有机质从沉积阶段到变质阶段的整个演化历程中，对铀的富集有两个主要时期：即 $R_m^o<1.2$ 期和 $R_m^o>2.0$ 期。胡凯等认为(1987)，在这两个时期，有机质对铀的作用机理是不完全相同的：$R_m^o<1.2$ 时，有机质对铀的富集主要是吸附作用，此时的有机质性质没发生大的变化；当 $R_m^o>2.0$ 时，有机质处于过成熟至石墨化阶段，逐渐演变成单质碳，此时对铀的富集不仅仅是吸附作用，同时还叠加有对铀离子的还原沉淀作用。当有机质的演化从成熟向过成熟过渡时（R_m^o 由 1.2 变至 2.0)，有机质处在生油高峰期，它所固有的一些活性有机官能团（如羧基、羰基等）断裂、脱落，捕获吸附铀的能力降低。

四、在有机质参与下对金属矿物的溶解实验

在有机质参与下对金属矿物的溶解实验的实质很可能是金属-有机络合实验，但这里只强调金属的溶解度，而不管它在溶液中的存在形式。早在 30 年代，弗利伊斯就做过这方面的实验。他把金加入由褐煤中分离出来的腐植酸溶液中并搅拌，发现在缺乏空气的条件下腐植酸相当快地溶解金属金。如在 4% 的腐植酸水溶液中（无空气），将粉碎的金属金搅拌 200 小时，则有 19.28% 的金被溶解到溶液中；若摇晃 24 小时，则有 3.11% 的金被溶解到溶液中。弗利伊斯再用腐植酸溶液冲洗含金岩石，结果表明腐植酸能从岩石中浸出金。在腐植酸中金的溶解只能发生在没有碳酸盐和重碳酸盐以及可能与腐植酸相结合的铁锰的还原介质中。到 40 年代，O·E·兹维亚金切夫（Звягинцев, 1941）分析了弗利伊斯的实验结果后，也认为腐植酸运移金的作用是十分明显的。近 20 年来，在有机质参与下对金属矿物的溶解实验国内外均做了很多，这里仅举国内的一二例做些介绍。

卢家烂、傅家谟（1988）的实验结果表明：在近中性以及有有机质存在的条件下，方铅矿的溶解度比在仅有氯化钠存在的溶液中的要高几倍到十几倍，而且在浓度为 1‰的有机酸（盐）溶液中的溶解度要大大超过浓度为 15% 的氯化钠溶液中的。

姚志健、韩蔚田(1989)选用云南兰坪县金顶铅锌矿区的方铅矿，进行了含有氨基酸的热卤水(NaCl 溶液)和不含氨基酸的热卤水对方铅矿溶解的对比实验。该实验结果表明，150℃左右的温度是铅-氨基酸络合物迁移的有效温度范围，高于 200℃时，溶解度则降低。

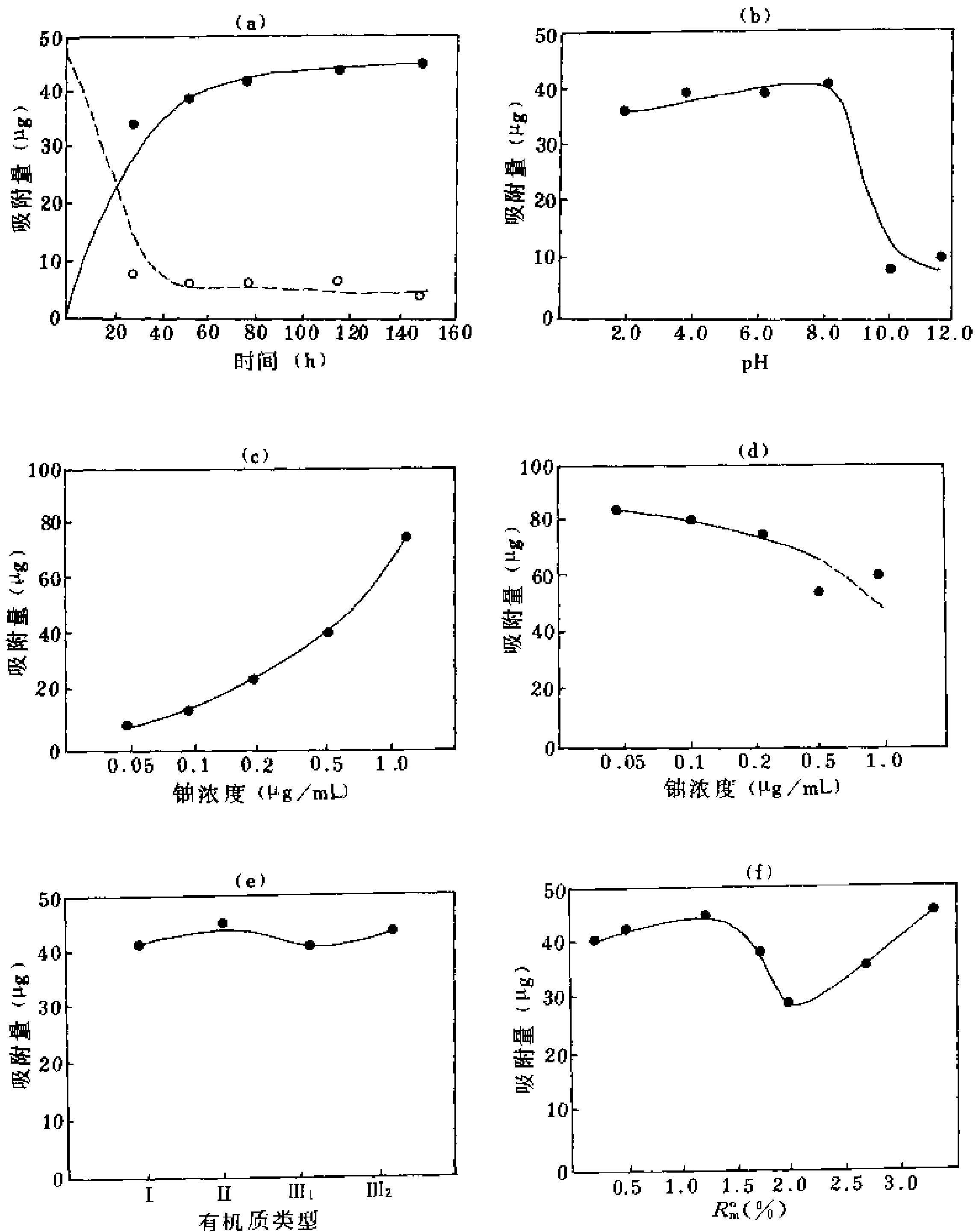


图 20-6　不同条件下有机质对铀的吸附作用实验结果

(a) —时间与吸附量的关系；(b) —pH 值与吸附量的关系；(c) —铀浓度与吸附量的关系；(d) —铀浓度与吸附率的关系；(e) —有机质类型与吸附量的关系；(f) —有机质反射率与吸附量的关系。Ⅰ—海藻；Ⅱ—藓煤；$Ⅲ_1$—木质煤，$Ⅲ_2$—腐植酸

五、生物吸收金属的实验研究

Shacklette 等（1970）用放射性^{198}Au和非放射性^{197}Au做了被玻璃翠、凤仙和洋葱吸收转移的实验，发现胶体金不能被这些植物的根系吸收。而 Schiller 等（1971）用大麦吸收金的实验则证明，离子或胶体形式的金，均能被大麦吸收。Shacklette 等（1970）做了用玻璃翠、凤仙和洋葱等吸收氯化物、氰化物、溴化物、碘化物、硫氰酸盐、硫代硫酸盐及氰化金等含金溶液中的金的实验，结果表明氰化金最容易被这些植物的根系吸收，并最大量地转移到叶部去。因此，如果能找到会产生氰化物的植物，种植在富含金的土壤中，这种植物就会变成金的吸收器，而使金可以“种植”富集。

植物吸收金的实验已用于商业性生产金的设想。如海生植物能从海水中吸收金，其富集系数为 1200～1400。因此有些科学家提出在沿海专门种植能大量吸收金的某些藻类，并定期收割、灰化、回收金。凤眼莲，俗称水葫芦，水生植物，是金和银的富集器。已有计划利用这种植物，从淋洗克里普尔克里克老尾砂的溶液里，回收金和银。预计在正常情况下，在约 4047m^2 的凤眼莲中每 4 天约能生产 453.59g 的银，对金预料也有类似的结果。

用微生物聚集金的试验表明[1]，在川西白玉县孔隆沟的产碱杆菌属 BK-53 号菌株，能聚集氯金水溶液中 83％的金，棒状菌属 BK－76 号菌株的聚金率为 63％，而青霉菌和黑曲霉菌的聚金率高达 92％～95％，这充分说明，在狗头金和砂金的形成过程中，微生物的聚金作用是成矿的关键。除金之外，用细菌选铜的新工艺已试验成功[2]。试验结果表明，经 6 个月时间的堆浸，对低品位铜的浸出率达 23.8％，浸出液的 Cu 浓度为 1.5g/L。

---

[1] 张焕清，1990，川西狗头金和砂金成因新说。

[2] 冯海新，1991，细菌选铜新工艺试验成功，电铜产品达国家一级标准。

参 考 文 献

白正华，1989，岩浆作用过程中的稀土元素地球化学模型。稀土元素地球化学，科学出版社。

鲍根德，1990，太平洋北部铁锰结核中重金属元素的分布来源及其与沉积环境的关系。海洋与湖沼，第21期。

博伊尔R·W·，1979，金的地球化学及金矿床（马万钧等译）。地质出版社，1984。

布申斯基Г·И·，1975，铝土矿地质学（王恩孚等译）。地质出版社，1984。

曹俊臣，1987，层控萤石矿床地球化学。中国层控矿床地球化学，第2卷，科学出版社。

曹荣龙等，1980，成岩与成矿实验。地质出版社。

陈安福、卢焕章、余铁阶等编译，1989，矿物中的包裹体。科学出版社。

陈 福、朱笑青，1984，玄武岩古风化淋滤生成条带状铁硅建造的模拟实验。地球化学，第4期。

陈好寿、冉崇英等，1991，康滇地轴铜矿床同位素地球化学。地质出版社。

陈先沛、高计元，1987，广西中部泥盆系的多金属-重晶石矿床和热水沉积作用。沉积学报，第5卷，第3期。

陈先沛、陈多福，1988，广西木圭上泥盆统乳房状构造及其地质意义。沉积学报，第6卷，第4期。

陈先沛、陈多福，1989，广西上泥盆统乳房状燧石的热水沉积地球化学特征。地球化学，第一期。

陈先沛，1986，初论礁硅岩套——一种重要的含矿岩石组合。中科院地球化学研究所成立20周年文集，科学出版社。

陈先沛、陈多福，1990，华南几个热水沉积事件。矿床地质与矿床地球化学新进展，兰州大学出版社。

陈先沛等，1984，层控菱铁矿多金属矿床的地球化学。中国层控矿床地球化学，第1卷，科学出版社。

池国祥、卢焕章，1991，流体相分离的深度（压力）-温度场特征及其对热液矿床定位的意义。矿物学报，第4期。

池三川，1990，用边缘成矿理论剖析中国大型矿床产出的构造环境。地质与勘探，第3期。

池三川，1988，隐伏矿床（体）的寻找。中国地质大学出版社。

范德廉，1990，缺氧环境与成矿作用。开拓、创新、奋进，科学技术文献出版社重庆分社。

范德廉、杨秀珍、王连芳、陈南生，1973，某地下寒武统含镍钼多元素黑色岩系的岩石学及地球化学特点。地球化学，第3期。

范德廉、叶 杰、杨瑞英、黄忠祥，1987，扬子地台前寒武-寒武纪界线附近的地质事件与成矿作用。沉积学报，第5卷，第3期。

范德廉、刘铁兵、叶 杰，1991，黑色岩系成岩成矿过程中的生物地球化学作用。岩石学报，第2期。

格里戈里也夫C·M·，1959，可燃矿产形成过程及性质。地质出版社。

格里年科B·A·，格里年科Л·Н·，1972，硫同位素地球化学（赵瑞译）。科学出版社，1980。

葛朝华、韩 发，1986，大宝山铁-多金属矿床的海相火山热液沉积成因特征。矿床地质，第5卷，第1期。

郭文魁，1991，金属矿床地质的发展。矿床地质，第10卷，第1期。

郭文魁，1987，1/400万中国内生金属成矿图说明书。地图出版社。

郭令智、施央申、马瑞士，1982，华南大地构造格架和地壳演化。国际交流地质学术会议文集，地质出版社。

韩 发、哈钦森R·W·，1989，大厂锡多金属矿床热液喷气沉积的证据。矿床地质，第8卷第2、3期，第9卷第4期。

韩有松、吴洪发，1982，莱州湾滨海平原地下卤水成因初探。地质论评，第28卷，第2期。

韩 发、哈钦森R·W·，1990，大厂锡多金属矿床喷气沉积成因的证据——矿床、地球化学特征。矿床地质，第4期。

亨德森P·，1984，稀土元素地球化学。地质出版社。

胡受奚、周顺之、刘孝善、陈泽铭等，1982，矿床学。地质出版社。

胡受奚、季海章、孙治东，1990，矿床学新理论和新思想在找矿中的应用。遥感与地质，第12期。

胡 凯、张祖还、章邦桐、贾蓉芬，1987，有机质在产子坪铀矿床形成过程中的作用。中科院地球化学所有机地球化学开放实验室年报，科学出版社。

胡霭琴，1990，前寒武纪同位素年代学与地壳演化研究的进展。80年代地质地球化学进展，科学技术文献出版社。

黄伟林、薛理辉、彭东涛，1988，利用0-1000型激光拉曼探针测定流体包裹体气体成分的研究。地质地球化学，第11期。

霍佛斯，1976，稳定同位素地球化学。科学出版社。
姜齐节、刘东升、陈民杨、冯建良、余大良、黄　超、曾骥良，1980，论渗流热卤水成矿作用的意义与成因标志。地质与勘探，第16卷，第2期。
金世昌，1989，元阳大坪金矿床地质特征及矿床成因，国际金矿地质与勘探学术会议论文集。东北工学院出版社。
康季捷罗夫 B·H·等，1981，硅质岩发育区的地质测量。地质出版社。
康迪 K·C·，1982，板块构造和地球演化（张雯华译，1986），科学出版社。
黎　彤，1992，地壳元素丰度的若干统计特征。地质与勘探，第28卷，第10期。
黎　彤、倪守斌，1990，地球和地壳的化学元素丰度。地质出版社。
黎　彤，1991，华北元古宇的沉积演变和成矿背景问题。矿床地质，第10卷，第1期。
李文亢等，1989，黔西南微细金矿床地质特征及成矿作用。中国金矿主要类型区域成矿条件文集，地质出版社。
李曙光，1983，鞍山前寒武纪条带状含铁建造中石墨的成因。地球化学，第2期。
李本超、贾蓉芬，1987，流体包裹体中的有机成分及其应用。地质地球化学，第7期。
李本超，1988，贵州赤水气区流体包裹体的地球化学研究。地球化学，第3期。
李兆麟、黄兰英，1985，山东三山岛金矿床成矿物理化学条件研究。矿床地质，第4卷，第4期。
李兆麟，1986，实验地球化学。地质出版社。
李兆麟，1986，粒间溶液与成矿作用。地质学报，第2期。
李兆麟，1986，岩浆岩副矿物中包裹体成岩流体测定新方法及其应用。中国科学（B辑），第12期。
李兆麟，1990，关于包裹体研究。当今世界地球科学动向——中国科学家谈第28届国际地质大会，地质出版社。
李兆麟、杨忠芳，1992，广东莲花山钨矿成矿机制探讨。地质找矿论丛，第7卷，第1期。
李兆麟，1988，实验地球化学。地质出版社。
李迪恩、彭明生，1990，成矿热液化学、金属的成矿性与原子结构。矿物岩石地球化学通讯，第4期。
李庆逵，1983，中国红壤。科学出版社。
李跃松、李富斌，1985，华南花岗岩型铀矿床成矿机理的铀-铅同位素体系研究。地球化学，第1期。
李任伟等，1988，分子化石指标在中国东部盆地古环境分析中的应用。沉积学报，第6卷，第4期。
李春昱，1975，用板块构造学说对中国部分地区构造发展的初步分析。地球物理学报，第18卷，第1期。
李春昱、王　荃、刘雪亚，1981，中国的内生成矿与板块构造。地质学报，第55卷，第3期。
李春昱，1982，板块构造学说中的几个基本问题。中国地质科学院院报，板块构造专辑。
李秉伦、石　岗，1986，矿物中包裹体气体成分的物理化学条件参数图解。地球化学，第2期。
李文亢、姜信顺、具然弘、孟繁义、张树新，1989，黔西南微细金矿地质特征及成矿条件文集（6）。地质出版社。
廖士范，1983，关于碳酸盐岩（矿）成岩作用阶段划分、稳定同位素特征及表生阶段改造机理的讨论。沉积学报，第1卷，第3期。
廖士范，1985，论层控型沉积改造矿床的表生成矿作用及其成矿机理。贵州地质，第3期。
廖士范，1984，对贵州西部沉积改造菱铁矿床的研究。地质出版社。
廖士范，1991，我国古生代铝土矿石结构构造成因命名及矿床命名问题。贵州地质，第8卷，第2期。
廖士范、梁同荣、张月恒，1989a，论我国铝土矿床类型及其红土化风化壳形成机制问题。沉积学报，第7卷，第1期。
廖世范，1989，黔川湘鄂早石炭世古风化壳铝土矿床的古地理与成矿条件的研究。地质学报，第63卷，第2期。
廖士范、梁同荣、章柏盛、张月恒，1989b，中国的铝土矿床。中国矿床（上册），地质出版社。
廖士范、梁同荣等，1991，中国铝土矿地质学。贵州科技出版社。
林一太，1990，碳酸盐岩中流体包裹体的特征和变异及其在油气勘探中的应用。石油学报，第13卷，第3期。
林尔为、郭裕嘉，1985，冀东金矿田铅同位素研究。长春地质学院院报，第15卷，第4期。
林传仙等，1984，中国若干钨矿床相平衡关系。地球化学，第1期。
林传仙、白正华、张哲儒，1985，矿物及有关化合物热力学数据手册。科学出版社。
刘　斌，1987，利用流体包裹体及其主矿物共生平衡的热力学方法计算其形成温度和压力。中国科学（B辑），第3期。
刘德汉，1989，碳酸岩中的沥青。碳酸岩有机地球化学，科学出版社。

刘德汉、林茂福，1983，沥青中几种钒镍矿物的发现和成因讨论。中国科学（B辑），第10期。
刘　锋等，1983，贵州震旦纪锰矿沉积相特征及其成因探讨。沉积学报，第4期。
刘肇昌，1985，板块构造学。四川科学技术出版社。
刘肇昌，1989，中国的岩金矿床和板块构造。现代地质，第3卷，第3期。
刘英俊、沙　鹏、朱恺军，1989，江西德兴地区中元古界双桥山群含金建造的地球化学研究。桂林冶金地质学院学报，第2期。
刘英俊、马东升，1987，华南含金建造的地球化学特征。地质找矿论丛，第4期。
刘英俊等，1987，浙江绍兴-龙泉隆起带前中生界含金建造的地球化学。中国科学（B辑），第6期。
刘英俊、马东升，1987，钨的地球化学。科学出版社。
刘英俊、沙　鹏、朱恰军，1989，江西德兴地区中元古界双桥山群含金建造的地球化学研究。桂林冶金地质学院学报，第2期。
刘文汉，1984，矿床学。地质出版社。
卢焕章，1990，流体熔融包裹体。地球化学，第1期。
卢焕章，1986，华南钨矿成因。重庆科技出版社。
卢焕章等，1995，岩浆-流体过渡和阿尔泰三号伟晶岩脉的成因。矿物学报（待刊）。
卢焕章、刘从强，1987，沉积改造层控矿床包裹体研究与矿床形成机理探讨。矿床地质，第2期。
卢焕章，1991，从包裹体研究探索太古宙一些金矿的成矿机理。矿物学报，第4期。
卢家烂、傅家谟，1988，有机质与金属元素相互作用的实验地球化学。中国科学院有机地球化学开放实验室年报（1988），科学出版社。
鲁蒂埃 P·，1980，全球成矿规律研究（卢星等译，1990）。地质出版社。
栾世伟、曹殿春、方耀奎、王嘉运，1985，小秦岭金矿床地球化学。矿物岩石，第1期。
马振东，1990，华北地台南缘金和钼两个成矿系列的区域地球化学研究。秦巴区域地球化学文集，中国地质大学出版社。
马东升，1990，地球的金丰度。黄金，第6期。
马加克扬 И· Г·，1959，大陆成矿学原理（秦国兴译，1964）。科学出版社。
孟祥化，1983，中国东部晚震旦—早寒武世含磷建造分析和聚磷沉积模式。沉积学报，第1期。
米契尔 A· H· G·、加森 M· S·，1986，矿床与全球构造（周裕藩等译）。地质出版社。
牛贺才、马东升，1992，湘西层控金矿床成因机制研究。矿床地质，第1期。
潘长春，1990，流体包裹体在准噶尔盆地油气资源评价中的应用。石油学报，第4期。
裴荣富等，1990，中国东部区域成矿研究述评。矿床地质，第1期。
蒲心纯等，1987，上扬子区晚震旦世沉积相及矿产。重庆出版社。
戚建中，1991，环太平洋陆缘成矿带区段对比及中国东南找矿思路。中国地质科学院南京地质矿产研究所所刊，第12卷，第1号。
覃功炯、朱上庆，1991，金顶铅锌矿床成因模式及找矿预测。云南地质，第2期。
冉崇英，1980，论东川-易门式铜矿的矿源与成矿流体。中国科学（B），第12期。
冉崇英，1990，论滇中砂岩铜矿沉积成岩改造成矿机制。开拓、创新、奋进，中国科学技术文献出版社重庆分社。
冉崇英，1989，康滇地轴层控铜矿床的成矿机理。地质出版社。
饶雪峰、范德廉，1990，湘中桃江中奥陶统黑色岩系岩石学、地球化学特征及成因。岩石学报，第3期。
任纪舜等，1990，中国东部及邻区大陆岩石圈的构造演化与成矿。科学出版社。
任美锷，1983，古海洋学的回顾与前瞻（一）。黄渤海海洋，第1卷，第1期。
瑞奇 J· D·，1979，成矿概念的变化和发展。地质出版社。
沈保丰等，1977，某区磁铁矿中钠质交代作用的特征及其找矿意义。地质科学，第3期。
沈照理，1985，水文地质学。科学出版社。
施继锡，1988，有机质与汞矿成矿作用的包裹体研究。中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室年报，科学出版社。
施继锡，1989，碳酸岩中的流体包裹体。碳酸岩有机地球化学，科学出版社。

石原舜三等，1980，花岗岩浆及有关矿化作用（冉宗瑶等译，1988）。地质出版社。
史继扬、盛国英、傅家谟，1982，地质体中有机质类型和研究方法。有机地球化学，科学出版社。
史明魁、熊成云、贾德裕、路远发、李　波，1992，论湘桂粤赣地区锡铜铅锌的成矿规律。“七五”地质科技重要成果学术交流会议论文选集，北京科学技术出版社。
史明魁等，1992，论湘桂粤赣地区锡铜铅锌的成矿规律。“七五”地质科技重要成果学术交流会会议论文选集，北京科学技术出版社。
斯米尔诺夫 В·И·，1978，内生矿床成因论（林彻等译，1983）。地震出版社。
斯米尔诺夫 В·И·，1976，内生矿床的矿质来源（秦国兴等译，1981）。地质出版社。
宋叔和，1991，中国一些主要金属矿床类型及其时空分布规律问题。矿床地质，第1期。
索金斯 F·J·，1987，金属矿床与板块构造（曹开春等译，1992）。地质出版社。
汤中立、任瑞进、薛增瑞、田耀开，1989，中国镍矿床。中国矿床（第四卷），地质出版社。
陶恭益、陈友炜，1989，电热石墨炉原子吸收法测定矿物包裹体中超痕量金。矿物岩石，第1期。
图格里诺夫 А·І·，1979，地球历史中矿石建造的演化。地质地球化学，1984，1，4～7。
涂光炽，1984，地球化学。上海科学技术出版社。
涂光炽，1988，制约矿床演化的若干因素。同生论和层控矿床，学术期刊出版社。
涂光炽，1986，论改造成矿——兼评现行矿床成因分类中的弱点。地球化学文集，科学出版社。
涂光炽等，1984，中国层控矿床地球化学（第一卷）。科学出版社。
涂光炽等，1987，中国层控矿床地球化学（第二卷）。科学出版社。
涂光炽等，1988，中国层控矿床地球化学（第三卷）。科学出版社。
涂光炽，1989，超大型矿床的寻找与理论研究。矿物岩石地球化学通讯，第3期。
涂光炽，1989，中国金矿床若干特征。国际金矿地质与勘探学术会议论文集，东北工学院出版社。
涂光炽、赵振华，1983，燕山期成矿作用的多样性。地质论评，第1期。
涂光炽，1990，我国原生金矿类型的划分和不同类型金矿的远景剖析。矿产与地质，第1期。
涂光炽，1985，一些金矿地质问题的讨论。地质找矿论丛，第1期。
涂光炽，1987，广西大厂矿床成因——兼论锡石硫化物矿床形成条件。锡矿地质讨论会论文集，地质出版社。
涂光炽，1990，我国南方几个特殊的热水沉积矿床。谢家荣纪念文集，地质出版社。
涂修文，1985，生油岩中汞分布的初步研究。沉积学报，第1期。
王大锐、杨家建，1991，有机物中氢同位素分析及其在石油勘探中的应用。石油勘探与开发，第1期。
王东安，1981，雅鲁藏布江深断裂带所产生硅岩的特征及成因。西藏南部的沉积岩，科学出版社。
王京斌、李朝阳、陈晓坤，1990，金顶铅锌矿床的喷流沉积依据及成矿物质来源。矿床地质与矿床地球化学，兰州大学出版社。
王京彬、李朝阳、陈晓钟，1992，金顶铅锌矿床成因新说。有色金属矿产与勘查，第4期。
王联魁、刘铁庚，1987，华南花岗岩铀矿 H、O、S、Pb 同位素研究。地球化学，第1期。
王联魁，1982，华南两个不同成因系列花岗岩及其锶同位素测定。地球化学，第2期。
王联魁、张宝贵，1984，鞍山本溪一带前寒武纪铁矿的成岩成矿作用。地球化学集刊（第1号），科学出版社。
王秀璋、张宝贵、程景平，1986，我国某些层控矿床的成矿时差和时控特征。地球化学文集，科学出版社。
王秀璋、程景平、张宝贵、樊文苓、白正华、梁华英，1992，中国改造型金矿床地球化学。科学出版社。
王秀璋、陈先沛，1988，与热水沉积作用有关的矿床地球化学。中国层控矿床地球化学（第三卷），科学出版社。
王思源、潘其云、赵兴元、魏彭寿，1990，芒场层控型锡多金属矿。中国地质大学出版社。
王玉荣、樊文苓、卢家烂、郁云妹，1986，某些元素的络合物在热液中的特性及实验方法。地球化学文集，科学出版社。
王玉荣等，1981，碱交代与铁矿形成的地球化学机理探讨。地球化学，第1期。
王之田、秦克章，1991，中国大型铜矿类型、成矿环境和成矿集中区的潜力。矿床地质，第2期。
王中刚，1986，我国稀有金属碳酸岩矿床的地球化学。地球化学文集，科学出版社。
王中刚、于学元、赵振华等，1989，稀土元素地球化学。科学出版社。
温德利 B·F·，1984，进化中的大陆（赵锡文等译，1989）。中国地质大学出版社。

夏卫华等，1989，南岭花岗岩型稀有金属矿床地质。中国地质大学出版社。
夏林圻、徐培莹、王之海，1990，岩浆包裹体挥发组分的研究。地球科学，第2期。
肖贤明、毛鹤龄、金奎励，1990a，从镜质组的成因论其作为烃源岩成熟度指标的意义。煤田地质与勘探，第6期。
肖贤明、金奎励，1990b，应用光学方法恢复过成熟干酪根原始母质类型。现代地质，第4期。
谢家荣，1963，论矿床的分类。矿床分类与成矿作用，科学出版社。
谢窦克、郭坤一，1989，中国东南岩石圈板块边界变质带。地质出版社。
徐克勤、胡受奚、孙明志、叶　俊，1982，华南两个成因系列花岗岩及其成矿特征。矿床地质，第2期。
许冀泉、蒋梅茵、虞锁富、杨德涌，1983，华南热带和亚热带土壤中矿物。中国红壤，科学出版社。
薛春纪，朱　斌，1990，秦岭东段泥盆系中似碧玉层纹钠长岩的发现及其意义。西安地质学院学报，第4期。
杨文金，1990，花岗岩研究的前沿和问题。80年代地质地球化学进展，科学技术文献出版社。
杨福新，1989，陆地板块的研究及其找矿意义。西安地质学院学报，第3期。
杨尉华、卢家烂、刘友梅，1988，有机质在层控矿床成矿中的作用。中国层控矿床地球化学（第3卷），科学出版社。
杨尉华、刘友梅，1983，滇中中生代层控铜矿床的地球化学。中国科学（B辑），第8期。
杨尉华等，1984，层控矿床的地球化学。中国层控矿床地球化学（第1卷），科学出版社。
晏德福，1976，油页岩中有机组分的结构。有机地球化学文集，甘肃科技出版社。
姚志健、韩蔚田，1989，氨基酸对铅迁移与沉积作用的实验研究。现代地质，第3期。
冶金工业部地质研究所，1984，中国斑岩铜矿。科学出版社。
叶连俊等，1989，中国磷块岩。科学出版社。
叶连俊，1990，生物成矿作用研究展望——沉积矿床学的新阶段。地球科学进展，第1期。
叶德胜，1989，流体包裹体在石油地质领域的应用。海相沉积区油气地质，第1期。
尹汉辉，1988，云南金顶铅锌矿床的成矿条件。全国第三届矿物岩石地球化学学术交流会议论文摘要汇编，中国科技文献出版社重庆分社。
尹赞勋，1973，板块构造述评。地质科学，第1期。
尹赞勋，1983，板块构造的发生与发展。地质科学，第2期。
尹汉辉，1984，中国层控铅锌矿床地球化学。中国层控矿床地球化学（第一卷），科学出版社。
於崇文、岑　况、鲍征宇、陈跃庭，1992，内生成矿作用动力学。中国地质大学出版社。
於崇文、蒋耀淞，1990，云南个旧成矿区锡石-硫化物矿床原生金属分带形成的动力学机制。地质学报，第3期。
袁忠信、白　鸽、吴澄宇、张宗清、叶笑江，1991，内蒙古白云鄂博铌、稀土、铁矿床的成矿时代和矿床成因。矿床地质，第1期。
张宝贵等，1982，湖南棠甘山层控锰矿床地质地球化学。地球化学，第4期。
张本仁、骆庭川、高　山，1990，秦巴区域地球化学文集。中国地质大学出版社。
张乾等，1994，接触交代夕卡岩型多金属矿床铅源新认识。地质评论，第1期。
张理刚，1985，稳定同位素在地质科学中的应用。陕西科学技术出版社。
张理刚，1989，成岩成矿理论与找矿。北京工业大学出版社。
张秋生，1984，中国早前寒武纪地质及成矿作用。吉林人民出版社。
张秋生，1988，第一届全国环太平洋成矿带学术讨论会总结。吉林科学技术出版社。
张秋生，1988，辽东半岛早期地壳与矿床。吉林人民出版社。
张秋生、任洪茂，1988，大陆边缘古地壳内深部液态含金矿源层。贵金属地质。
张秋生、刘连登，1981，矿源与成矿。地质出版社。
张哲儒等，1987，大厂矿田成矿条件及硫同位素体系热力学分析。地球化学，第1期。
张宗清、叶笑江、袁忠信、白　鸽、吴澄宇，1991，白云鄂博稀土矿床的形成年代：Sm-Nd同位素数据。岩石矿物学杂志，第10期。
张汉文，1991，秦岭泥盆系的热水沉积岩及其与矿产的关系。中国地质科学院西安地质矿产研究所所刊，第31号。
赵振华，1992，稀有金属花岗岩的稀土元素四分组效应。地球化学，第3期。
赵振华，1983，沉积-改造型层控矿床的元素及其元素组合。中国科学（B辑），第5期。
赵斌等，1993，岩浆成因夕卡岩的实验证据。科学通报，第38期。

赵景德等，1991，以多种证据建立的白云鄂博稀土矿床矿物的生成顺序。地质找矿论丛，第6期。
赵兴元，1988，云南金顶铅锌矿床稳定同位素地球化学研究。地球科学，总第14期。
中国科学院地球化学研究所，1990，80年代地质地球化学进展。科学技术文献出版社重庆分社。
中国科学院地球化学研究所，1988，白云鄂博矿床地球化学。科学出版社。
中国科学院地球化学研究所，1987，宁芜铁矿形成机理。科学出版社。
中国科学院贵阳地球化学研究所，1977，简明地球化学手册。科学出版社。
周凤英、李兆麟，1991，胶东台上金矿床矿物包裹体研究。矿物学报，第11卷，第4期。
周十涛、刘永康，1991，运用离子探针研究矿物指纹标型特征。地质学报，第1期。
周中毅，1982，干酪根。科学出版社。
朱上庆、池三川，1992，层控矿床及找矿。地质出版社。
朱上床、黄华盛，1988，层控矿床地质学。冶金工业出版社。
浦道彻郎，1990，41，冲绳トラフ白岭丸航海（GH89-3）报告，伊是名海穴の鉱床の広ガソと断面してついこ、鉱山地质，41，1，63。
Anhaensser C. R., 1981, The relation of mineral deposits to crustal evolution. In: Economic geology seventy-fifth anniversary volume, Economic Geology Publishing Company, 42～62.
Ault W. U. and Kulp J. L., 1960, Sulfur isotopes and ore deposits. Econ. Geol., 55, 73～100.
Allegre C. J. et al., 1977, Systematic use of trace elements in igneous processes, part I. Cont. Miner. Petrol., 60, 57～75.
Allegre C. J. and Minster J. F., 1978, Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes. Earth and planetary science letters, 38, 1～25.
Agard P., Helgeson H. C., 1982, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions, I. Theoretical considerations. Am. J. Sci., V.282, 237～285.
Allegre C. J. and Hart S. R., 1978, Trace elements in igneous petrology, Amsterdam-Oxford-New York.
Ahrens L. H., 1979, Origin and distribution of the element, Pergamon Press, Oxford.
Andrawes F. et al., 1984, Gas chromatographic analysis of volatiles in fluid and gas inclusions. J. Chromatog., Vol.302, 181～193.
Arthur M. A. and Schlanger S. O., 1979, Cretaceous "Oceanic Anoxic Events" as causal factor in development of reef-reservoired giant oil fields. AAPG Bull., V.63, 870～885.
Anderson G. M., 1991, Organic maturation and ore precipitation in southeast missouri. Econ. Geol., 86, 909～926.
Andrews A. J., Hugon H., Durocher M., Corfu F. and Lavigne M. J., 1986, The anatomy of a gold-bearing greenstone belt: Red Lake, northwestern Ontario, Canada. In: Proceedings of Gold' 86, an international symposium on the geology of gold, edited by MacDonald A. J. Toronto, 3～22.
Archambault G., 1985, Archean wrench fault tectonics and structural evolution of the Blake River Group, Abitibi belt: discussion. Canadian Journal of Earth Sciences, 22, 943～945.
Barnes H. L. and Czamanske G. N., 1967, Solubilities of minerals. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 1st edition, ed. by Barnes H. L.". A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Jons, 334～381.
Boblke J. K. and Kistler R. W., 1986, Rb-Sr, K-Ar and stable isotope evidence for the ages and sources of fluid components of gold-bearing guartz veins in the Northern Sierra Nevada Foothill metamorphic belt, California. Econ. Geol., V.81, 2, 296～322.
Boyle R. W., 1979, The geochemistry of gold and its deposits. Geological Survey Bulletin of Canada, 280.
Burnham C. W., 1979, Magmas and hydrothermal fluid. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2st edition, ed. by Barnes H. L., A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Jons, 71～133.
Bohdan Kribek, 1989, The role of organic matter in the metallogeny of the Bohemian Massif. Econ. Geol., Vol.84, No.6, 1525～1540.
Barnes H. L., 1970, Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New York, Wiley-Interscience, 798.
Barton P. B., 1985, High-temperature calculations applied to ore deposits. In: Equilibria in hydrothermal system, ed. by

Henley R. W. et al., Society of Economic Geologists, 191～201.

Barnes H. L. and Kullerud G., 1961, Equilibria in Sulfur-Containing aqueous solutions in the system Fe-S-O and their correlation during ore deposition. Econ. Geol., Vol.56, No.4, 648～688.

Burnham C. W. and Jahans R. H., 1958, Experimental studies of pegmatite genesis and the solubility of water in granite magmas. Bull. Geol. Soc., America, Vol.69, No.12, 2.

Burnham C. W. and Jahans R. H., 1962, A method for determining the solubility of water in silicate melts. Amer. J. Sei., Vol.260, 10.

Burnham C. W. and Jahans R. H., 1967, Hydrothermal fluids at the magmatic stage. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits, Barnes H. L. (ed.), New York, Holt, Renehart and Winston.

Burnham C. W., 1979, Magma and hydrothermal fluids. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits, ed. by Barnes, 71～134.

Burrows D. R. and Wood P. C. and Spooner E. T. C., 1986, Carbon isotope evindence for a magmatic origin Archean gold-quartz vein ore deposits. Nature, V.321, 851～854.

Burrows D. R. and Spooner E. T. C., 1987, Generation of a magmatic H_2O-CO_2 fluid enriched in Mo, Au and W within an Archean sodic granodiorite stock, Mink Lake, Northwest Ontario. Econ. Geol., V.82, 7, 1931～1957.

Barton M. D., 1980, The Au-Ag-S System. Econ. Geology, Vol.75, 2.

Burt D. M. et al., 1982, Topaz rhyolite's distribution, origin and significance for exploration. Economic Geology, V.77, 1818～1836.

Bohdan Kribek, 1989, The Role of organic matter in the metallogeny of the Bohemian massif. Econ. Geol., V.84, No.6, 1525～1540.

Bardossy G., 1982, Karst bauxite, bauxite deposits on carbonate rocks, Published by Akademiai Kiado Budapest, printed in Hungary.

Beckinsale R. D., Suensilpong S., Nakapadungrat S. and Walsh J. N., 1979, Geochronology and geochemistry of granite magmatism in Thailand in relation to a platetectonic model. J. Geol. Soc. London, 136, 529～537.

Burnham C. W. and Ohmoto H., 1980, Late-stage processes of felsic magmatism. In: Ishihara S., Takenouchi S., eds., Granitic magmatism and related mineralization. The Society of Mining Geologists of Japan, 1～11.

Berner R. A., 1970, Reprinted from Handbook of geochemistry. In: Geochemistry of iron, 59～60, 1975, Halsted Press, a division of John Wiley and Sons, Inc..

Berner R. A., 1970, Sedimentary pyrite formation. Am. J. Sci., V.268, 1～23.

Berner R, A., 1972, Sedimentary pyrite formation. Geochim. Cosmochim. Acta, V.48, 605～615.

Berner R. A., 1985, Sulfate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. In: G. Eglinton (Editor), Geochemistry of Buried Sediments. R. Roc., London, 25—38.

Berner R. A. and Wilde P., 1984, C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. Geology, V.12, 365～368.

Berry W. B. N. and Wilbe P., 1978, Progressive ventilation of the oceans——an explanation for the distribution of Lower Paleozoic black shales. Am. Journal of Sciences, V.278, 257～275.

Bottinga Y. and Javoy M., 1973, Comments on oxygen isotope geothermometry. Earth Planet. Sci. Lett., 20. 251～265.

Bottinga Y. and Javoy M., 1975, Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks. Rey. Geophys. Space Phys., 13, 401～418.

Bottinga Y., 1969, Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite, methane-hydrogen-water vapor. Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 49～64.

Burruss R. C. et al., 1980, Fluorescence microscopy of hydrocarbon fluid inclusion, relative timing of hydrocarbon migration events in the Arkoma basin, NW Arkansas, EOS. Trans. Am. Geophys. Union, Vol.61, 400.

Bostrom K., 1979, Langban Au exhalative sedimentary deposit. Econ. Geol. 74, 1002～1011.

Bostrom K., 1983, Genesis of ferromanganese deposits——diagnostic criteria for recent and old deposits. In: Hydrothermal

processes at seafloor spreading centers (Ed. by Rona P. A. et al.), Plenum Press, 473～489.

Bonatti E. et al., 1972, Iron-Manganese-Barium Deposit from the Northern Afar Rift (Ethiopia). Econ. Geol., 67, 6, 713～730.

Boyle R. W., 1961, The geology, geochemistry and origin of the gold deposits of the Yellowknife district. Geological Survey of Canada, Report, V.310, 193.

Brown P. E., 1986, Fluid inclusions, fluids and lode gold ores, Wabigoon subprovince, NW ontario, Canada (extended abstract). In: Proceedings of geocongress'86 , Johannesburg, 279～282.

Bursnall J. T., 1989, Introduction: review of mechanical principles, deformation mechanisms and shear zone rock. In: Mineralization and shear zones, edited by Bursnall J. T., Geological association of Canada, short course notes, 6, 1～28.

Cobbing E. J. and Pitcher W. S., 1972, Plate tectonics and Peruvian Andes. Nature, Phys. Sci., 240, 51～53.

Craig H., 1961, Isotopic variation in meteoric waters. Science, 133, 1702.

Carmichael I. S. E. and Engster H. P., 1987, Thermodynamic modeling of geological materials: minerals, fluids and melts. Mineralogical Society of America , Reviews in Mineralogy, V.17, 499.

Colvine A. C. et al., 1988, Archean lode gold deposits in Ontario, Ontario geological survey miscellaneous, paper 139, 136.

Candela P. A. and Holland H. D., 1984, The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol.48, No.2, 373～380.

Crerar D. A. and Barnes H. L., 1976, Ore solution chemistry: V. Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200 to 350℃. Econ. Geol., Vol.71, No.4, 772～794.

Christoph G., 1990, Fractional crystallization in open systems of variable composition: correlations between element concentrations, Earth and Planetary Science Letters, 101, 34～41.

Cocheric A., 1986, Systematic use of trace element distribution patterns in log-log diagrams for plutonic suites, Geoch. Cosmoch. Acta., V.50, 2517～2522.

Campbell A. et al., 1984, A hydrogen and Oxygen isotope study of the San Cristobal mine, Peru. In: Implication of the role of water to rock ratio for the genesis of wolframite deposits. Econ. Geol., 79, 1818～1832.

Coveney K. M. Jr., Leventhal J. S., Glascock M. D. and Hatch J. R., 1987, Origins of metals and organic matter in the Mecca quarry shale member and stratigraphically equivalent beds across the Midwest. Econ. Geol., V.82, 915～933.

Cluff R. M., 1980, Paleoenvironment of the New Albany shale group (Devonian—Mississippian) of Illinois. J. of Sed. Petrology, V.50, 3, 767～780.

Cathles L. M., 1981, Fluid flow and genesis of hydrothermal ore deposits. In: Economic geology seventy-fifth anniversary volume, Economic Geology Publishing Company, 424～457.

Czamanske G. K. and Rye R. O., 1974, Experimentally determined sulfur isotope fractionation between sphalerite and galena in the temperature range 275～600℃. Econ. Geol., 69, 17～25.

Cameron E. M., 1989, Derivation of gold by oxidative metamorphism of a deep ductile shear zone: part 1, Conceptual model. Journal of Geochemical Exploration, V.31, 2, 135～147.

Cameron E. M., 1989, Derivation of gold by oxidative metamorphism of a deep ductile shear zone: part 1, conceptual model. Journal of Geochemical Exploration, V.31, 2, 135～147.

Claoué-Long J. C., King R. W. and Kerrich R., 1990, Archean hydrothermal zircon in the Abitibi greenstone belt: constraints on the timing of gold mineralization. Earth and Planetary Science Letters, 98, 109～128.

Colvine A. C., Andrews A. J., Cherry M. E., Durocher M. E., Fyon A. J., Lavigne M. J., Marmont S., Poulsen S., Springer J. S. and Troop D. G., 1984, An integrated model for the origin of Archean lode gold deposits. Ontario Geological Survey, Open File 5524, 98p.

Colvine A. C., Fyon J. A., Heather K. B., Marmont S., Smith P. M. and Troop D. G., 1988, Archean lode gold deposits in Ontario. Ontario Geological Survey Miscellaneous Paper, 139, 1～136.

Corfu F. and Andrews A. J., 1987, Geochronological constraints on the timing of magmatism, deformation and gold mineralization in the Red Lake greenstone belt, northwestern Ontario. Canadian Journal of Earth Sciences, 24, 1302～1320.

Dingwell D. B. et al., 1985, The effect of fluorine on viscosities in the system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2: implications for phonolites, trachytes and rhyolites. Am. Mineral, 70, 80～87.

Dingwell D. B. and Mysen B. O., 1985, Effects of water and fluorine on the viscosity of albite melt at high pressure: a preliminary investigation, E. P. S. L., 74, 266～274.

Dawson J. B., 1970, The stuctural setting of African kimberlite magmatism. In: Clifford T. N. and Gass I. G. (eds), African magmatism and tectonics, 321～335, Oliver and Boyd, Edinburgh.

Dewey J. F. and Burke K. C., 1973, Tibetan, Variscan and Precambrian basement reactivation: products of continental collision. J. Geol., 81, 683～692.

De Wit M. J. and Stern C. R., 1981, Variations in the degree of crustal extension during formation of a back arc basin. Tectonophysics, 72, 229～260.

Dejong B. H. W. S. and Brown G. E. Jr., 1980, Polymerization of silicate and aluminate tetrahedra in glasses, melts and aqueous solutions Ⅱ., The network modifying efffects of Mg, K, Na, Li, H, OH, F, Cl, CO and HO on silicate polymers. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1627～1624.

Dominique L. Butty and Claude A. Chapallaz, 1984, Bauxite genesis. In: Bauxite, edited by Lanard Jacob Jr., chater 7, published by society of mining engineers of America institute of mining metallurgical and petroleum engineers inc New York.

Das Gupta S. K., 1984, Bauxite and aluminium ore resources in India. In: Bauxite, 451～485, edited by Loanard Jacob Jr., published by society of mining engineers of America institute inc New York, New York, 1984.

David W. L., Peter B. L., Hugh P. T. Jr. and Maria. I. C., 1989, Oxygen isotope and Fluid Inclusion study of the Minerac Point Area: Eureka Graben, Corolao. Economic Geology, Vol.84, 1650～1662.

Degens E. T. and Hamburg V. I., 1983, Dissolved organic carbon——An overview. SCOPE/UNEP Sonderband Heft, 55, 21～38.

Degens E. T. and Hamburg V. I., 1983b, Dissolved organic matter in Lake Tanganyika and Lake Baikal——A brief survey, SCOPE/UNEF Sonderband Heft, 55, 129～143.

Drummond S. E., Palmer D. A., Giordano T. H. and Wesolowski, 1989, Hydrothermal transportation of metals via acatate complexes. The 28th IGC, Washinton, USA, 1, 491.

Dubessy J. and Ramboz C., 1986, The history of organic nitrogen from early diagenesis to amphibolite facies: mineralogical, chemical, mechanical and isotopic implications. 5th International Symp., Water-rock interaction, Reykjavik, Iceland.

Dembieki H. et al., 1983, Source rock evaluation by pyrolysis gas chromatography. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., Vol.67, No.7, 1094～1103.

Didyk B. M. et al., 1978, Organic geochemical indicators of paleoenvironmental condition of sedimentation. Nature, V.272, 216～222.

Dietz R. S., 1964, Sudbury Structure as an astrobleme. Jour. Geology, 72, 412～434.

Daigneault R. and Archambault G., 1990, Les grands couloirs de deformation de la sous-province de l' Abitibi. In: The northwestern Quebec polymetallic belt: a summary of 60 years of mining exploration, edited by Rive M., Verpaelst P., Gagnon Y., Lulin J. M., Riverin G. and Simard A.. The Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Vol. spec. 43, 41～64.

Dimroth E., Imreh L., Rocheleau M. and Goulet N., 1982, Evolution of the south-central part of the Archean Abitibi belt, Quebec. Part I: Stratigraphy and paleogeographic model. Canadian Journal of Earth Sciences, 19, 1729～1758.

Drummond S. E. and Ohmoto H., 1985, Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. Economic Geology, 80, 126～147.

Dubé B., Poulsen H. and Guha J., 1989, The effects of layer anisotropy on auriferous shear zones: the Norbeau Mine, Quebec. Economic Geology, 84, 871～878.

Ernst W., 1970, Geochemical facies analysis. Elsevier Publ. Company, 125.

Eugster H. P., 1986, Minerals in hot water. Amer. Mineralogist, V.71, No.5/6, 664～670.

Fairbridge R. W., 1967, Phases of diagenesis and authigenesis. In: Diagenesis in sediments of Amsterdam, Larsen G. and Chilinger G. V. eds., Elsevier, 19～89.

Fan Delian, Yang Ruiying and Huang Zhongxiang, 1984, The Lower Cambrian black shale series and the iridium anomaly in South China. In: Development in Geosciences, Contribution to 27th IGC, 1984, Moscow, Science Press, Beijing, 215～224.

Fan Delian, Ye Jie, Wang Zhongcheng and Liu Tiebing, 1989, The anoxic environment and mineralization, advances in Geoscience (1). Contributions to 28th IGC, Washington, D. C., 1989, 164～174.

Fan Delian, Liu Tiebing and Ye Jie, 1992, The process of formation of manganese carbonate deposits hosted in black shale series, Econ. Geol..

Fan Delian, Liu Tiebing, Yang Peiji and Ye Jie, 1982, Occurrence of anthraholite spheroids in Xiangtan-type manganese carbonate deposits of South China. In: Bitumens in ore deposits, Springer-Verlag.

Fleet A. J., 1984, Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: Rare earth elements geochemistry, Henderson P. ed., Elsevier Science Publishers, 343～373.

Force E. R., 1984, A relation among geomagnetic reversals, seafloor spreading rate, paleoclimate and black shales. Am. Geophys. Union Trans., V.65, 18019.

Frakes L. A. and Bolton, B. R., 1984, Origin of manganese giants: sea-level change and anoxic-oxic history. Geology, V.12. 83～86.

Falvey D. A., 1974, The development of continental margins in plate tectonic theory. Aust. Petroleum Explor. Ass. J., 10, 95～106.

Ferguson J. and Bubela B., 1974, The concentration of Cu (Ⅱ), Pb (Ⅱ) & Zn (Ⅱ) from aqueous solutions by particulate algal matter. Chem. Geol., Vol.13, 163～186.

Fyfe W. S., et al., 1978, Fluids in the Earth's crust. Elsevier, New York, 383.

Fleet A. J., 1983, Hydrothermal and hydrogenous ferro-manganese deposit: do they form a continuum? The earth elements evidence. In: Hydrothermal processes at seafloor spreading centers, ed. by Rona P. A. et al., Plenum, N. Y. 535～555.

Frey M., 1987, Low temperature metamorphism. Blackie, Elasgow, 1.

Frey M., Bucher K., Frank E. and Mullis, 1980, Alpine Metamorphism along the Geotraverse Basel-Chiasso-Areview, Ed Eelogae, Geol. Helv., Vol.73, 527～548.

Fourmier, 1973, Anepirical Na-K-Ca Geothermometer for natural water. Geochim. and Cosmochem. Acta, 1, 37, 1255～1275.

Fraser D. C., 1961, Cupriferrous peat: embryonic copper ore. Can Min. Metall. Bull., 54, 500.

Fang G. B., Lu H. Z. and Guha J., 1989, Linglong, an intrusive hosted gold deposit, Shandong Province, China——fluid characteristics. In: Abstract of PACROFI Ⅱ, Blacksburg, USA, 28.

Gast P. W., Trace element fractionation and origin of tholeiitic and alkaline magma types. Geochem. et Cosmochim. Acta, 32, 1057～1086.

Guha J., Kanwar R., 1987, Vug brines——fluid inclusions: a key to the understanding of secondary gold enrichment processes and the evolution of deep brines. In: Saline water and gases in crystalline rocks, ed. by Frity P. and Frape S. K., Geological Association of Canada, special paper 33, 95～101.

Gautier D. L., 1984, Relationship of organic matter and mineral diagenesis——report of the 1983 society of economic paleontologists research conference. Jour. Sed. Fetrology, V.54 1028～1032.

Gije A. P. and Banes, H. L., 1989, Organic processes in Mississippi valley-type ore genesis. The 28th IGC, Washington, USA, 1, 557.

Giordano T. H., 1985, Meta-organic complexing in sedimentary basin brines and related ore fluids. The 28th IGC, Washinton, USA, 1, 555～556.

Goldschmidt V. M., 1954, Geochemistry. Clarendon Press, Oxford, 330.

Gustafson C. B. and Williams, N., 1981, Sediment-hosted stratiform deposits of copper, lead and zinc. Econ. Geol., 75th anniversary volume, 139～178.

Giordano T. H. and Barnes H. L., 1981, Lead transport in Mississippi Valley-type ore solutions. Econ. Geol., Vol.76, 2200～2211.

Grootenboer J. and Schwarez H. P., 1969, Experimentally determined sulfur isotope fractionation between sulfide minerals. Earth Planet. Sci. Letters, 7, 162～166.

Ganguly J. and Saxena S. K., 1987, Mixtures and mineral reactions. Springer-Verlag, Berling, Heidelberg, 291.

Goranson, R. W., 1931, The solubility of water in granite magmas, Amer. J. Sci., Vol.22, No.132, 481～502.

Goldschmidt V. M., 1954, Geochemistry. Clarondon Press, Oxford.

Garrels R. M. and Christ C. L., 1965, Solutions, minerals and equilibria. Harper and Row, New York, N. Y., 450.

Groves D. I., Ho S. E., McNaughton N. J., Mueller A. G., Perring C. S., Rock N. M. S. and Skwarnecki M. S., 1988, Genetic models for Archean lode-gold deposits in westen Australia. In: Advances in understanding precambrian gold deposits, Volume Ⅱ, edited by Ho S. E. and Groves D. I.. The University of Western Australia, Publication 12, 1～22.

Groves D. I. and Phillips G. N., 1987, The genesis and tectonic control on Archean gold deposits of the Western Australian Shield——a metamorphic replacement model. Ore Geology Reviews, 2, 287～322.

Groves D. I., Phillips G. N., Falconer L. G., Houstoun S. M., Ho S. E., Browning P., Dahl N. and McNaughton N. J., 1987, Evidence for an epigenetic origin for BIP-hosted gold deposits in greenstone belts of the Yilgan Block, Western Australia. In: Recent advances in Precambrian gold deposits, Edited by Ho S. E. and Groves D. I., Department of Geology, the University of Western Australia, Publication 11, 167～179.

Guha J., Archambault G. and Leroy J., 1983, A correlation between the evolution of mineralizing fluids and the geomechanical development of a shear zone as illustrated by the Henderson 2 mine, Quebec. Economic Geology, 78, 1605～1618.

Guha J., Dubé B., Pilote P., Chown E. H., Archambeult G. and Bouchard G., 1988, Gold mineralization patterns in relation to the lithologic and tectonic evolution of the Chibougamau mining district, Qubéc, Canada. Mineralium Deposita, 23, 293～298.

Guha J., Lu H. Z., Dube B., Robert F. and Gagnon M., 1991, Fluid characteristics of vein and altered wall rock in Archean mesothermal gold deposits. Economic Geology, 86, 667～684.

Guha J., Lu H. Z. and Gagnon M., 1990. Gas composition of fluid inclusions using solid probe mass spectrometry and its application to study of mineralizing processes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54, 553～558.

Helgeson H. C., 1969, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. Am. Jour. Sci., V.267, 729～804.

Helgeson H. C. et al., 1969, Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions: Ⅱ. Applications. Geochem. Cosmochim. Acta, V.33, 455～481.

Helgeson H. C. et al., 1970, Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. Geochem. Cosmochim. Acta, V.34, 569～592.

Helgeson H. C. and Kirkham H., 1974, Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures; Ⅱ. Debye-Huekel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. Am. Jour. Sci., V.274, 1199～1261.

Henley R. W. et al., 1985, Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. Society of Economic Geologists, 267, Reviews in Economic Geology, V.1.

Hofmann A. W. et al., 1973, Geochemical transport and kinetics. Garnegie institution of Washington, 353.

Heidrick T. L. and Titley S. R., 1982, Fracture and dike patterns in Laramide Plutons and their structural and tectonic implications: American Southwest. In: Titley S. R. ed., Advances in geology of the porphyry copper deposits, Southwestern North America, The University of Arizona Press, 73～92.

Helgeson H. C., Murphy W. M. and Agaard P., 1984, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among

minerals and aqueous solutions: Ⅱ. Rate constants, effective surface area and the hydrolysis of feldspar. Geochim. Cosmochim. Acta, V.48, 2405~2432.

Hansson G. N., 1978, The applications of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition. Earth and Planetary Science Letters, 38, 26~43.

Hansson G. N., 1980, Rare earth elements in petrogenesis studies of igneous systems. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 8, 371~406.

Hertogen J. and Gibels R., 1976, Calculation of trace element fractionation during partial melting. Geochim. Cosmochim. Acta, V.10, 313~322.

Henley R. W., Ellis, A. J., 1983, Geochemical systems ancient and modern: a geological Review. Earth-Science Review, V.19, 1, 1~50.

Harley D. N., 1979, A mineralized ordovician resurgent caldera complex in the Bathurst-Newcaste Mining District, New Burnswick, Canada. E. G., 74, 786~796.

Hutchinson R. W., 1980, Massive base metal sulfide deposits as guides to tectonic evolution. In: Strongway D. W. (ed.), The continental crust and its mineral deposits, Geol. Asso. Can., Spec. Pap. 20, 659~684.

Henley R. W., 1973, Solubility of gold in hydrothermal chloride solutions. Chemical Geology, Vol.11, No.2, 73~87.

Holland H. D., 1972, Granite, solutions and base metal deposits. Econ. Geol., Vol.97, No.3, 281~301.

Harder H., 1970, Boron content of sediments as a tool in facies analysis. Sedimentary Geology, V.4, 153~175.

Haskin M. A. and Haskin L. A., 1966, Rare earth in European shales: a redetermination. Science, V.154, No.3748, 507~509.

Herrmann A. G., 1970, Yttrium and lanthanides. In: Handbook of geochemistry, V.11/2, 39, 57~71.

Horn E. E., Meceldulf B., Reutel C. and Stumpfl E. F., 1989, Fluid inclusions in chromites from troodos ophiolite, Cyprus. The 28th IGC, Washington, Vol.52, 485~490.

Hutchinson C. S., 1983, Economic deposits and their tectonic setting. Wiley and Sons Inc, New York, 196~248.

Honley R. W. et al., 1984, Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. Reviews in Econ. Geology, V.1, 267.

Hamilton D. L., 1963, Solubility of water in igneous rock melts. Program. Annual Meeting, 17~20.

Hekinian R. 1982, Petrology of the ocean floor. Elsevier, Amsterdam, 1~383.

Horsfield B. and Molimans R. K., 1984, Geothermometry and geochemistry of aqueous and oil-bearing fluid inclusions from Fateh field, Dubai. Geochem., Vol.6, 733~740.

Hsu K. J. et al., 1985, Strangelove ocean before the Cambrian explosion. Nature, V.316, 809~811.

Holser W. T. and Kaplan, I. R., 1966, Isotope geochemistry of Sedimentary sulfate. Chem. Geol., 1, 93~135.

Honry Lepp, 1975, Geochemistry of iron, p. 143, Fig. 68. Halsted press, a division of John Wiley and Sons Inc.

Higgins N. and Kerrich R., 1982, Progressive O depletion during CO separation from a carbon dioxide rich hydrothermal fluid: evidence for the Grey River tungsten deposit. Canadian Journal of Earth Sciences, 19, 2247~2257.

Hladky G. and Wilkins R. W. T., 1987, A new approach to fluid inclusion decrepitometry. Chemical Geology, 61, 37~45.

Ho S. E., 1987, Fluid inclusions: their potential as an exploration tool for Archean gold deposits. In: Recent advances in understanding Precambrian gold deposits, edited by Ho S. E. and Groves D. I., Department of Geology, University of Western Australia, Publication Ⅱ, 239~263.

Hobbs B. E., Means W. D. and Williams P. F., 1976, An outline of structural Geology. John Wiley & Sons, New York, 571.

Hodgson C. J., 1989, Patterns of mineralization. In: Mineralization and shear zones, edited by Bursnall J. T., Geological Association of Canada, Short Course Notes, 6, 51~88.

Hodgson C. J. and Troop D. G., 1988, A new computer-aided methodology for a selection in gold exploration: a case study from the Abitibi greenstone belt. Economic Geology, 83, 952~977.

Hoefs J., 1987. Stable isotope geochemistry (3rd edition). Springer-Verlag, New York, 241.

Hou W., 1989, Shilu ductile shear belt and Fe-Co-Cu-Au metallogenic series in Hainan Island. In: Proceedings of interna-

tional symposium on gold geology and exploration, Shenyang, China, edited by Guan G. Y., 340~346.

Hubert C. and Marquis P., 1989, Structural framework of the Abitibi greenstone belt of Quebec and its implications for mineral exploration. In: Mineralization and shear zones, edited by Bursnall J. T., Geological Association of Canada, Short Course Notes, 6, 219~238.

Ida Veleton, 1972, *Bauxite, development in soil sciences*, Vol.1. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York.

Jenkyns H. C., 1980, Cretaceous anoxic events: from continents to oceans. J. of Geol. Soc., London, V.137, 171~188.

Jenkyns H. C., Barnabas G. and Marshall J. D., 1991, Jurassic manganese carbonates of central Europe and the Early Toarcian anoxic event. Jour. Geology, V.99, No.2, 137~149.

Jemielita R. A., Davis D. W. and Krogh T. E., 1990, U-Pb evidence for Abitibi gold mineralization postdating greenstone magmatism and metamorphism, Nature, 346, 831~834.

Jensen L. S., 1985, Stratigraphy and petrogenesis of Archean metavolcanic sequences, southwestern Abitibi Subprovince, Ontario. In: Evolution of Archean supracrustal sequences, edited by Ayres L. D., Thurston P. C., Card K. D. and Weber W., Geological Association of Canada, Special Paper 28, 65~88.

Jones W. A., 1948, Hollinger Mine. In: Structural geology of Canadian ore deposits. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 464~481.

Jonston W. D., 1940, The gold-quartz veins of Grass Valley, California. U. S. Geological Survey, Professional Paper 194, 101.

Kilink I. A. and Burnham C. W., 1972, Partitioning of chloride between a silicate melt and coexisting aqueous phase from 2 to 8 kilobars. Econ. Geol., Vol.67, No.3, 231~235.

Kishima N., 1989, A thermodynamic study on the pyrite-pyrrhotite-magnetite-water system at 300~500℃ with relevance to the fugacity/concentration quotient of aqueous H_2S. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol.53, No.9, 2143~2155.

Krejei-Graf K., 1964, Geochemical diagnosis of facies. Proc. Yorkshire Geol. Soc., 344, 469~521.

Kuhnt W., Thurow J., Wiedmann, Tubigen and Horbin J. P., Rucil-malmaison, 1986, Oceanic anoxic conditions around the Cenomanian/Turonian boundary and the response of the biota. In: E. T. Degens et al. ed., Biogeochemistry of black shales, 206~244.

Keith M. L., Anderson G. M. and Eichler R., 1964, Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh water environments. Geochim. Cosmochim. Acta, No.28, 1757~1785.

Keith M. L. and Weber J. N., 1964, Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestone and fossils, Geochim. Cosmochim. Acta, No.28, 1786~1816.

Kazaitaya K. and Matsvo S., 1985, A new ball-milling method for extraction of fluid inclusions from minerals. J. Geochem., Vol.19, 45~54.

Kvenvolden K. A. and Roedder E., 1971, Fluid inclusion in quartz crystals from southwest Africa. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol.35, No.12, 1209~1229.

Kueha H., 1988., The significance of diagenesis in emplacement of strata-bound Zn-Pb mineralizaton in carbonate sediments. In: Base metal sulfide deposits, edited by Friedrich G. H. and Herzing P. M., Springer, 1988, Berlin, 109.

Kajiwara Y., Krouse H. R. and Sasaki A., 1969, Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexistent sulfide minerals. Earth Planet. Sci. Letters, 7, 271~277.

Koide H., Bhattacharji S., 1975, Formation of fractures around magmatic intrusions and their role in ore localization. Econ. Geol., V.70, 781~799.

Kajiwara Y. and Krouse H. R., 1971, Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. Can. J. Earth Sci., 8, 1397~1408.

Krupp R. E., 1990, Transport and deposition of metals in the rotokawa geothermal systerm, New Zealand. Mineral Dep., Vol.25, 1, 73.

Knight C. L., 1957, Ore genesis, the source bed concept. Econ. Geol., 52, 7, 808~817.

Krauslopf K. B., 1967, Introduction to geochemistry. Megraw-Hill, New York, N. Y., 721.

Kerrich R., 1983, Geochemistry of gold deposits in the Abitibi greenstone belt. The Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Special Paper 27.

Kerrich R., 1989a, Geodynamic setting and hydraulic regimes: shear zone hosted mesothermal gold deposits. In: Mineralization and shear zones, edited by Bursnall J. T., Geological Association of Canada, Short Course Notes, 6, 89~128.

Kerrich R., 1989b, Geochemical evidence on the sources of fluids and solutes for shear zone hosted mesothermal Au deposits. In: Mineralization and shear zones, edited by Bursnall J. T., Geological Association of Canada, Short Course Notes, 6, 129~197.

Kerrich R., 1989c, Archean gold: relation to granulite formation or felsic intrusions? Geology, 17, 1011~1015.

Kerrich R., Kamineni D. C., Borre D., Baldwin D. K., McLarty E. and Thivierge R. H., 1987, Cyclic deformation and chemical transport in the Folson Lake fault zone, East Bull Lake anorthosite gabbro complex: evidence for seismic pumping? Applied Geochemistry, 2, 103~126.

Krupka K. M., Ohmoto H. and Wickman P. E., 1977, A new technique in neutron activation analysis of Na/K ratios of fluid inclusions and its application to the gold-quartz veins at the O'Brien Mine, Quebec, Canada. Canadian Journal of Earth Sciences, 14, 2760~2770.

Kyser T. K., 1986, Stable isotope variations in the mantle. In: Stable isotopes in high temperature geological processes, edited by Valley J. W., Taylor H. P. J. and O'Neil J. R., Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, 16, 470~498.

Laul J. C. et al., 1979, Origin and distribution of the elements. Pergemon Press, 819~827.

Leggett J. K., 1980, British Lower Paleozoic black shales and their paleo-oceanographic significance. J. of Geol. Soc. London, V.137, 139~156.

Liu Tiebing, 1990, C-S relations in shales hosting manganese ores from Mexico, China, and Newfoundland: implication for depositional environment and mineralization. Ore Geology Reviews, V.5, 325~340.

Loukola-Ruskcenicmi K., Hcino T., Talvitic J. and Vanne J., 1991, Base-metal-rich black schsits associated with Proterozoic ophiolites in the Kanuu schist belt, Finland: a genetic link with the Outokumpu rock assemblage. Mineral Deposits, 26, 143~151.

Lasaga A. C., 1981, Rate laws of chemical reactions. In: Lasaga A. C., Kirkpatrick R. J., eds., Kinetics of geochemical processes, Rev. Mineral., V.8, Mineralogical Society of America, 1~67.

Lasaga A. C., 1984, Chemical kinetics of water-rock interactions. J. Geophys. Res., V.89, 6, 4009~4025.

Lister J. R., 1990, Buoyancy-driven fluid fracture: the effects of material toughness and of low-viscosity procursors. J. Fluid Mech., V.210, 263~280.

Langmuir C. H. et al., 1978, A general mixing equation with applications to Icelandic basalts. Earth and Planetary Science Letters, 37, 380~392.

Laznicka P., 1967, Porphyry copper and molybdenum deposits of the USSR and their plate tectonic settings. Trans. Inst. Min. and Metall., 85, 14~32.

Lasaga A. C. and Kirkpatrick R. J., 1981, Kinetics of Geological Processes. Mineralogical Society of America, 398, Reviews in Mineralogy, V.8.

Lambert I. B., Groves D. J., 1981, Early earth evolution and metallogeny. In: Handbook of stratabound and stratiform ore deposit, Part Ⅲ, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 339~448.

Landis G. P. and Rye R. O., 1974, Geologic fluid inclusion and stable isotope studies of the Pasto Buena tungsten-base metal ore deposit, Northern Peru. Econ. Geol., 69, 1025~1059.

Lazar B. et al., 1988, The analysis of fluid inclusions in halite. Geochim. et Cosmochem. Acta, Vol.52, 458~490.

Li Zhaolin, Pang Xuebin, Qiu Zhili et al., 1992, A study of geochemical characteristics of volcanic rocks in some seamounts of South China Sea. In: Progress in geology of China, edited by geologial society of China, Geological Publishing House, Beijing, China, 121~123.

Lydon J. W., 1983, Chemical parameters controlling the origin and deposition of sediment-hosted stratiform lead-zinc de-

posits. Springer, 1983, Berlin, 175.

Lacroix A., 1942, Les peridotitas de La Nouvelle Caledonie, Leurs serpentines et leurs gites de nickel et de cobalt, Les gabbros qui les accompagnent. Mtm. Acad. Soi., Paris, 66, 1~143.

Large D., 1988, The evaluation of sedimentary basins for massive sulfide mineralization. In: Base Metal sulfide deposits, Edited by Friedrich G. H. and Herzing P. M., Springer, 1988, Berlin, 3.

Liao Shifan, Liang Tongrong, Zeng Mingguo, 1983, Geochemical characteristics of gossans related to siderite deposits in carbonate strata, Western Guizhou. Geochemistry, Vol.2, No.4.

Laberge G. L., 1973, Possible biological origin of Precambrian iron formation. Econ. Geol., Vol.68, No.7, 1098.

Liu L. Q., Zhang B. H., Zhang S. Z., Qu F. X., Cui W. Z., Teng Y. J., Song M. Z. and Zhang W. B., 1989, Controlling effects of ductile shear zone on gold deposits in the Precambrian terrains of southeastern Liaoning Province, China. In: Proceedings of international symposium on gold geology and exploration, Shenyang, China, edited by Guan G. Y., 123~125.

Lu H. Z., Guha J. and Harris D. C., 1990, Hg and As minerals in fluid inclusions from the Page Williams Mine, Hemlo, and their genetic implication. In: Abstract of PACROFI Ⅲ, Toronto, 56.

Lu H. Z., Muller W., Guha J. and Chi G. X., 1991, Fluid and melt inclusions of Late Archean porphyry stocks in the Durparquet basin, Quebec. In: Abstract of GAC-MAC 1991, Toronto, A76.

Lu Z. X. and Fan Y. X., 1989, Structural and magmatic controls over gold mineralization in the Zhao-Ye gold ore zone, Shandong Province. Proceedings of international symposium on gold geology and exploration, Shenyang, China, edited by Guan G. Y., 135~140.

Moyer C., 1981, Ore-forming process in geologic history. Geochem. J. (economic geology seventy-fifth anniversary volume), 2, 29~49.

Manning D. A. C., 1981, The effect of fluorine on liquid phase relationship in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1kb. Contrib. Mineral Petrol., Vol.76, No.2, 206~215.

Mysen B. O. and Virgo D., 1985, Interaction between fluorine and silica in quenched melts on the joins SiO_2-AlF_3 and SiO_2-NaF determined by Raman spectroscopy. Phy. Chem. Minerals, 12, 77~85.

Mysen B. O. and Virgo D., 1985, Raman spectra and structure of fluorine and water-bearing silicate glasses and melts. In: R. L. Snyder, R. A. Condrate and P. F. Johnson (Editors), Advances in Material Characterization, Plenum, New York, N. Y., 43~55.

Mysen B. O. and Virgo D., 1985, Structure and properties of fluorine-bearing aluminosilicate melts: the system Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-F at 1 atm. Contrib. Mineral Petrol., 91, 205~220.

Mac Caskie D. R., 1984, Identification of petrogenetic processes using covariance plots of trace element data. Chemical Geology, 42, 325~341.

Mantovani M. S. M. and Hawkesworth C. J., 1990, An inversion approach to assimilation and fractional crystallization processes. Contr. Miner. Petrol., 105, 289~302.

Minster J. F. et al., 1977, Systematic use of trace elements in igneous processes, part Ⅱ: inverse problem of the fractional crystallization process in volcanic suites. Contr. Miner. Petrol., 61, 49~77.

Minster J. F. and Allegre C. J., 1978, Systematic use of trace elements in igneous processes, part Ⅲ: inverse problem of batch partial melting in volcanic suites. Contr. Miner. Petrol., 68, 37~52.

McKenzie D. F., 1967, Some remarks on heat flow and gravity anomalies. J. Geophys. Res., 72, 6261~6273.

Mitchell A. H. G. and Bell J. D., 1973, Island-arc evolution and related mineral deposits. J. Geol., 81, 381~405.

Magra Kinji, 1978, Compaction and fluid migration. Elsevier, New York, 319.

Masuda A. and Ikeuchi Y., 1979, Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. J. Geochem, 13, 19~22.

Masuda A. et al., 1987, Lanthanide tetrad effects in nature: two matually opposite types, W and M. J. Geochem., Vol.21, 119~124.

Marchig et al., 1982, Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments. Marine Geology, 50, 3, 241~256.

McCallum M. E. et al., 1976, Platinum metals associated with hydrothermal Cu ores of the new Rambler Mine, Medicine Bow Mt., Wyoming. Econ. Geol., Vol.71, 1420~1450.

Merlivat L., Pincau F. and Javoy M., 1987, Hydrothermal vent waters at 13°N on the east Pacific rise: isotopic composition and gas concentration. Earth and Planetary Science Letters, 84, 1, 100~108.

Manning D. A. C., 1989, Base metal transport in composite petroleum brine systems. The 28th IGC. Washington, 2, 362.

Maynard J. B., 1983, Geochemistry of sedimentary ore deposits. Published by Springer-Verlag.

Mitchell A. H. G., Garson M. S., 1981, Mineral deposits and global tectonic settings. Academic Press, London, 325~339.

McNaughton N. J., Turner J. V., Golding S. D. and Groves D. I., 1988, Carbon in carbonated ultramafic rocks of the Norseman-Wiluna Belt: further implications for the source of carbon in Archean mesothermal gold deposits. In: Recent advances in understanding Precambrian gold deposits, edited by Ho S. E. and Groves D. I., Department of Geology, University of Western Australia, Publication 12, 195~207.

Melling D. R., Watkinson D. H., Poulsen K. H., Chorlton L. B. and Hunter A. D., 1986, The Cameron Lake gold deposit, northwestern Ontario, Canada: geological setting, structure and alteration. In: Proceedings of Gold'86, an international symposium on the geology of gold, edited by MacDonald A. J., Toronto, 149~169.

Mettey D. P., 1987, Carbon isotopes in the mantle. Terra Cognita, 7, 31~37.

Murphy J. B., 1989, Tectonic environment and metamorphic characteristics of shear zones. In: Mineralization and shear zones, edited by Bursnall J. T., Geological Association of Canada, Short Course Notes, 6, 29~49.

Nabelek P. I., 1986, Trace element modeling of the petrogenesis of granophyres and aplites in the Nortch Peak granitic stock, Utah. Amer. Mineralogist, V.71, 460~471.

Nugent C. J., 1970, Theory of the tetrad effect in the lanthanide (Ⅲ) and actinide (Ⅲ) series. J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3485~3491.

Nordstrom D. K. and Munoz J. L., 1985, Geochemical thermodynamics. Meul Park, The Benjamin/Cummings Fub. Co., 477.

Nakai S., Masuda A., Shimizu H. and Qi Lu, 1989, La-Ba dating and Nd and Sr isotope studies, on the Bayan Obo rare earth element ore deposits, Inner Mongolia, China. Econ. Geol., 84, 2296~2299.

Nealson K. H. and Myers C. R., 1989, Marine and freshwater microbial manganese reduction: organisms and mechanisms. The 28th IGC, Washington, 2, 502.

Nesbitt B. E., Murowchick J. B. and Muehlenbachs K., 1986, Dual origin of lode deposits in the Canadian Cordillera. Geology, 14, 506~509.

Ong H. L. et al., 1968, Coagulation of humic colloids by metal ions. Soil. Sci., Vol.106, 220~224.

Ortolova P., Auchmuty G., Chadam J., Hettmer J., Merno E., Moore C. H. and Ripley E., 1986, Redox front propagation and banding modalities. Physica 19D, 334~354.

O'brien G. W., Harris J. R., Milnes A. R., Veeh H. H., 1981, Bacteria origin of east Australian continental margin phosphorites. Nature, V.294, No.5840, 442~444.

Ong L. H. and Swanson V. E., 1966, Adsorption of copper by peat, lignite and bituminous coal. Econ. Geol., 61, 12414.

Ohmoto.H., 1972, Systematics of sulfur and carbon in hydrothermal ore deposits. Econ. Geol., 67, 551~578.

Ohmoto H., 1986, Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: Stable isotopes in high temperature geological processes, edited by Valley J. W., Taylor H. P. J. and O'Neil J. R., Mineralogical Society of America, Reveiws in Mineralogy, 16, 491~560.

Ohmoto H. and Rye R. O., 1979, Isotopes of sulphur and carbon. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits, edited by Barnes H. L. Wiley, New York, 509~567.

Osmani I. A., Stott G. M., Sanborn-Barrie M. and Williams H. R., 1989, Recognition of regional shear zones in south-central and northwestern Superior Province of Ontario and their economic significance. In: Mineralization and shear

zones, edited by Bursnall J. T., Geological Association of Canada, Short Course Notes, 6, 199～218.

Pettijohn E. J., 1975, Sedimentary Rocks. Happer International Edition, 382.

Piper O. Z., Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. Chem. Geol., V.14, 285～304.

Potter P. E., Shimp N. F. and Witter J., 1963. Trace elements in marine and fresh water argillaceous sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, V.27, 669～694.

Philpotts J. A., 1988, On the petrography, chemistry, age and origin of the Bayan Obo rare-earth iron deposit and resulting insight on the Mid-Proterozoic Era. Am. Geophys. Union Trans., 69, 517.

Peterson J. S., 1980, Rare-earth element fractionation and petrogenetic modelling in charnockitic rocks, southwest Norway. Contrib. Mineral. Petrol., 73, 161～172.

Poulson S. R. and Ohmoto H., 1990, An evaluation of the solubility of sulfide sulfur in silicate melts from experimental data and natural samples. Chemical Geology, Vol.85, No.1/2, 57～73.

Phillips W. J., 1972, Hydraulic fracturing and mineralization. Quarterly J. Geol. Soc. London, V.128, 337～359.

Perelman A. L., 1967, Geochemistry of epigenesis. Plenum Press, New York, 266pp.

Poulsen K. H., Ames D. E., Lau S. and Brisbin W. C., 1986, Preliminary report on the structural setting of gold in the Rice Lake area, Uchi Subprovince, southeastern Manitoba. Geological Survey of Canada, Paper 86-1B, 213～221.

Poulsen K. H. and Robert P., 1989, Shear zones and gold: practical examples from the southern Canadian Shield. In: Mineralization and shear zones, edited by Bursnall J. T., Geological Association of Canada, Short Course Notes, 6, 239～266.

Qiu Y. S. and Wang K. H., 1989, Regional metallogenic conditions of gold deposits in Zhaoyuan-Yexian area, Shandong Province, China. Proceedings of international symposium on gold geology and exploration, Shenyang, China, edited by Guan G. Y., 174～178.

Raiswell R. and Berner R. A., 1985, Pyrite formation in euxinic and semieuxinic sediments. Am. J. Sci., V.258, 710～724.

Raiswell R. et al., 1987, Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. Journal of Sedim. Petrology, V.58, 812～819.

Ricke W., 1963, Geochemie des Schwefels und ihre anwendung auf fazies probleme. Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, No.10, 271～278.

Ronov A. B. et al., 1974, Regularities of rare-earth element distribution in the sedimentary shell and in the crust of the Earth. Sedimentology, V.21, 171～193.

Roy S., 1976, Ancient manganese deposits. In: Wolf K. H. (ed.), Handbook of stratabound and stratiform ore deposits, V.7, 395～467.

Razin L. V. and Rozhkov I. S., 1966, Geochemistry of gold in the crust of weathering and the biosphere of gold-ore deposits of the Kuranakh type, Nauke, Moscow, 254. (Rev. in Econ. Geol., V.62, 437～438).

Robbins E. L., Laberge G. L. and Schmide R. G., 1987, A model for the biological precipitation of Pre-Cambrian iron formations. In: Precambrian iron-formation, ed. by Utterdijk Appel P. W. and Laberge G. L.. The Ophrstus Publication, Zographou S. A., Athens, Greece, 97～139.

Roedder E. H., 1976, Fluid-inclusion evidence on the genesis of ores in sedimentary and volcanic rock. In: Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits, No.2 (Edited by Wolf K. H), Elsevier, 67～110.

Rashid M. A., 1971, Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing Di- and Trivalent metals. Soil Science, Vol.111, 298～306.

Radke M. et al., 1978, Removal of soluble organic matter from rock samples with a flow-through extraction cell. Anal. Chem., Vol.50, 663～665.

Richard D. T., 1975, Hydrocarbons associated with lead-zinc ores at Laisvall, Sweden. Nature, 225, 131～132.

Robert P. T. et al., 1986, Hydrothermal maturation of indigenous organic matter at the Alligator Ridge gold deposits, Nevada. Econ. Geol., Vol.81, No.1, 131～130.

Rona P. A. et al. (Ed.), 1983, Hydrothermal processes at seafloor spreading centers. Plenum Press, New York, 1～

796.

Rona P. A., 1984, Hydrothermal mineralization at seafloor spreading centers. Earth-Science Reviews, 20, 1～104.

Russell M. J., 1983, Major sediment-hosted exhalative zinc-lead deposits: formation from hydrothermal convection cells that deepen during crustal extension, short course in sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits. Sangster D. F., Springer, 1983, Berling, 41.

Rye R. O., 1974, A comparison of sphalerite-galena sulfur isotope temperature with filling temperatures of fluid inclusion. Econ. Geol., 69, 26～32.

Roedder E., 1984, Fluid inclusions. Riviews in Mineralogy, Vol.12.

Rimstidt J. D. and Barnes H. L., 1980, The kinetics of silica-water reactions. Geochim. Cosmochim. Acta. V.44, 1683～1699.

Rowell W. F. and Edgar A. D., 1986, PGE mineralization in a hydrothermal Cu-Ni sulfide occurrence, Rathban Lake, NE Ontario. Econ. Geol., Vol.81, 1272～1277.

Robert L. Butes and Juilia A. Jackson, 1980, Glossary of geology. Falls Church, Virginia.

Roach G. I. P., Clever T. R., 1982, Materials of construction in bayer plants chemical consideration. In: The journal of the geological society of Jamaica: proceedings of bauxite symposium V, 205～210.

Rundquist D. V., 1982, Zoning of metallization associated with acid magmatism. In : Metallization associated with acid magmatism, edited by Evans A. M., John Wiley and Sons Ltd., 279～289.

Richard E. et al., 1986, Nickel sulphide deposits, lateritic nickel deposits. In: Ore deposits geology, published by Chapman and Hall Ltd., New York, No.1001.

Ringwood A. E., 1974, The petrological evolution of island arc systems. J. Geol. Soc., London 130, 183～204.

Raybould J. G., 1978, Tectonic controls on Proterozoic stratiform mineralization. Inst. Min. Metall. Trans. 87, 78～86.

Raupach M., 1963, Solubility by simple aluminium compounds expected in soil, Ⅰ～Ⅲ, Australian J. Soil Res., 1 (1): 28～35, 36～45, 46～54.

Rosler H. J. and Lange H., 1972, Geochemical tables, edition Leipzig.

Ramsay J. G., 1967, Folding and fracturing of rocks, McGraw-Hill, 568.

Ramsay J. G., 1980, Shear zone geometry: a review. Journal of Structural Geology, 2, 83～99.

Ramsay J. G. and Graham R. H., 1970, Strain variation in shear belts Canadian Journal of Earth Sciences, 7, 786～813.

Ramsay J. G. and Huber M. I., 1983, The techniques of modern structural geology, volume I: strain analysis. Academic Press, Orlando, 307.

Ramsay J. G. and Huber M. I., 1987, The techniques of modern strcutural geology, volume Ⅱ: folds and fractures. Academic Press, Orlando, 700.

Riverin G., Bernard D. and Boily B., 1990, The Donalda gold deposit, Rouyn-Noranda, Quebec. In: The northwestern Quebec polymetallic belt: a summary of 60 years of mining exploration, edited by Rive M.

Robert F., 1990a, An overview of gold deposits in the eastern Abitibi subprovince. In: The northwestern Quebec polymetallic belt: a summary of 60 years of mining exploration, edited by Rive M., Verpaelst P., Ganon Y., Luhn J. M., Riverin G. and Simard A.. The Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Vol. spec. 43, 93～105.

Robert F., 1990b, Dating of gold deposits. Nature, 346, 792～793.

Robert F. and Brown A. C., 1986a, Archean gold-bearing quartz veins at the Sigma mine, Abitibi greenstone belt, Quebec, Part I: Geologic relations and formation of the vein system. Economic Geology, 81, 578～592.

Robert F. and Brown, A. C., 1986b, Archean gold-bearing quartz veins at the Sigma mine, Abitibi greenstone belt, Quebec: Part Ⅱ: Vein paragenesis and hydrothermal alteration. Economic Geology, 81, 593～616.

Robert F. Brown A. C. and Audet A. J., 1983, Structural control of gold mineralization at the Sigma Mine, Val d'Or, Qubec. CIM Bulletin, 76, 72～80.

Robert F. and Kelly W. C., 1987, Ore-forming fluids in Archean gold-bearing quartz veins at the Sigma mine, Abitibi

greenstone belt, Quebec, Canada. Economic Geology, 82, 1464～1482.

Roberts R. G., 1987, Ore deposit models, No.11: Archean lode gold deposits. Geoscience Canada, 14, 37～52.

Seibold E. B. and Berger W. H., 1982, The sea floor: an introduction to marine geology. Springer-Verlag, 1～288.

Stribony B. and Urban H., 1990, Classification of sedimentary rocks in black shale series based on their normative mineral composition. 28th IGC Abstracts, V.3, 190～191.

Stanley C. R. and Russel J. K., 1989, Petrologic hypothesis testing with pearce element ratio diagrams: derivation of diagram axes. Contr. Miner. Petrol., 103, 78～89.

Strangwag D. W., 1980, The continental crust and its mineral deposits. Johanns Graphies Waterloo, Ontario, 625～802.

Spencer K. J. and Lindsly D. H., 1981, A solution model for coexisting iron-titanium oxides. Am. Mineralogist, V.66, 1189～1201.

Szadeisky-Kardoss E. S., 1972, Metallogenesis distribution of elements around the zone of subduction. Metallogenetic and geochemical province symposium, Wien, Springer, 78～84.

Spence D. A., Sharp P. W., Turcotte D. L., 1987, Buoyancy-driven crack propagation: a mechanism for magma migration. J. Fluid Mech., V.174, 135～153.

Searle D. L. and Panayiotou A., 1980, Structural implications in the evolution of the troodos massif, Cyprus. In: Panayiotou A. (ed), Ophiolites, Int. Ophiolite Symp. Cyprus, 50～60.

Sillitoe R. H., 1980. Are porphyry copper and Kuroko-type massive sulphide deposits incompatible? Geology, 8, 11～14.

Sawkins F. J., 1984, Metal deposits in relation to plate tectonics. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Seaward T. M., 1973, The Complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.37.

Szabo Z. and Gy Grasselly, 1980, Genesis of manganese oxide ores in the Urkut basin, Hungary. Geology and Geochemistry of Manganese, V.2, 223～236.

Sheppard S M. F., 1986, Characterization of isotopic variations in natural waters, stable isotopes in high temperature geological processes. Reviews in mineralogy, V.16, Mineralogical Society of America, 165～183.

Sheppard S. M. F., and Charef A., 1986, Eau organique: characterization isotopique et evidence de son role dans le gisement Pb-Zn de fedjeladoum. Acad. Sci. Paris, T. 302, Serie Ⅱ. 1189～1192.

Speezik S., 1989, Oxidation of organic matter and its influence on Kupfershiefer mineralization of southwestern Poland. The 28th IGC, Washington, 2.

Surdam R. C., Boese S. and Crossey L. J., 1984, Chemistry of secondary porosity. Am. Assoc. Petroleum Geologists Memoir, 37, 127～151.

Sverjensky D. A., 1984, Oil field brines: ore-forming solution. Econ. Geol. V.79, 23～37.

Szadeisky-Kardoss E. S., 1972, Metallogenesis distribution of elements around the zone of subduction, metallogenetic and geochemical provice symposium. Wien, Springer, 78～84.

Sam H. Patterson, Horace F. Kurtz, Jane C. Olson and Cathy L. Neeley, 1986, World buxite resources. U. S. geological survey professional, paper 1076-B, United States government printing office, Washington: 1986, 1076～13.

Shinohara H., Liyama J. J. and Matsuo S., 1989, Partition of chloride compounds between silicate of NaCl - KCl. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol.53, No.10, 2617～2630.

Suzuoki T. and Epstein S., 1976, Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1229～1240.

Sakai H., 1968, Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal company, 6～41.

Saxby J. D., 1973, Diagenesis of metal-organic complexes in sediments: formation of metal sulphide from cystine complexes. Chem. Geol., No.12, 241～248.

Schiller P. et al., 1971, A contribution to geobotanical and geochemical prospecting for gold by activation analysis: in nuclear techniques for mineral exploration and exploitation. In: Proc. Panel Nucl. Tech. Miner. Resour. (Cracow, 1966), Int. Atom. Energy Agency, Vienna, 129～135.

Shacklette H. T. et al., 1970, Absorption of gold by plants. U. S. Geol. Surv. Bull., 1314-B, 23.

Serafim J. L., 1968, Influence of interstitial water on the behaviour of rock masses. In: Rock mechanics in engineering practice, edited by Stagg K. G. and Zienkcewicz O. C., Wiley, New York, 55~97.

Sibson, · 1989, Earthquake faulting as a structural process. Journal of Structural Geology, 11, 1~14.

Sibson R. H., 1977, Fault rocks and fault mechanisms. Journal of the Geological Society of London, 133, 191~213.

Sibson R. H., 1987, Earthquake rupturing as a mineralizing agent in hydrothermal systems. Geology, 15, 701~704.

Sibson R. H., Robert F. and Poulsen K. H., 1988, High-angle reverse faults, fluid-pressure cycling, and mesothermal gold-quartz deposits. Geology, 16, 551~555.

Smith T. J., Cloke P. L. and Kesler S. E., 1984, Geochemistry of fluid inclusions from the McIntyre-Hollinger gold deposit, Timmins, Ontario, Canada. Economic Geology, 79, 1265~1285.

Spooner E. T. C., Bray C. J., Wood P. C., Burrows D. R. and Callan N. J., 1987, Au-quartz vein and Cu-Au-Ag-Mo-anhydrite mineralization, Hollinger-McIntyre Mines, Timmins, Ontario: $\delta^{13}C$ values (McIntyre), fluid inclusion gas chemistry, pressure (depth) estimation, and H_2O-CO_2 phase separation as a precipitation and dilation mechanism. Ontario Geological Survey Miscellaneous Paper, 136, 35~56.

Strauss H., 1986, Carbon and sulfur isotopes in Precambrian sediments from the Canadian Shield. Geochimica et Cosmochimica Acta, 50, 2653~2662.

Touret J. 1977, The significance of fluid inclusions in metamorphism. In: Thermodynamics in geology, Edited by Fraser C. D. G., Reidel Dordrecht Boston D., 203~227.

Touret J., Thorn. H. Hansteen, 1988, Geothermobarometry and fluid in a rock from the Doddabetta charnockite complex, southwest India. Rendcontl Della Societa Ltaliana dl Mineralogia e Petrologia, 143, 65~82.

Touret J., 1988, Fluid regime in southern Norway: the record or fluid inclusions. Rendcotl Della Societa Ltaliana dl Mineralogia e Petrologia, 43, 517~535.

Tu Guangchi et al., 1985, Evolution of Precambrian REE mineralization. Precambrian Research, Vol.27, 131~151.

Tuttle O. F., Bowen N. L, 1958, Origin of granite in the light of experimental studies in system $NaAlSi_3O_8$-$KAlSi_3O_8$-SiO_2-H_2O. Mem. Geol. Soc. America, 74.

Ten Haven et al., 1987, Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a paleoenvironmental indicator. Nature, V.330, 641—643.

Thode H. G., Monster J., Dunford H. B., 1961, Sulfur isotope geochemistry. Geochim. Cosmochim. Acta, No.25, 159~174.

Tissot B. P. and Welte D. H., 1984, Petroleum formation and occurrence, 2nd, revised and enlarged edition. Springer-Verlag, Berlin.

Tourtelot H. A., 1964, Minor-element composition and organic carbon content of marine and non-marine shales of the Late Cretaceous age in the western interior of the United States. Geochim. Cosmochim. Acta, No.28, 1579~1604.

Talipov R. M., Glushchenko V. M. and Lezhneva N. D., 1975, Correlation of gold content in plants and water of several ore fields in the Karaminskie Mountains. Uzb. Geol. Zh., V.19, 21~26.

Tissot B. R., Welte D. H., 1984, Petroleum formation and occurrence, second revised and enlarged edition. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Toulmin P. H. and Barton P. B. Jr., 1964, A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. Geochimica et Cosmochimica Acta, V.28, 641~671.

Taylor H. P. Jr., 1979, Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal ore deposits, 2nd edition., Barnes H. L. ed., J. Wikey and Sons, New York, 236~277.

Tasumi T., Takagi Y. and Otagaki T., 1972, Geology of the Kuroko deposits. MMIJ-AIMJ Joint Meeting, Soc. Petrol. Eng., Preprint T161.

Taylor R. P. and Fryer B. J., 1982, Rare earth element geochemistry as an aid to interpreting hydrothermal ore deposits. In: Metallization associated with acid magmatism, edited by Evans A. M., John Wiley and Sons, Ltd., 357~365.

Tresases J. J., 1973, Weathering and geochemical behaviour of the elements of ultramafic rock in New-Caledonia. Bur. Miner. Resour. Geol. Geophys., Conberra Bull., 141: 149~161.

Tu Guangzhi, Zhao Zhenhua, 1986, Mineralization relevant to granitoids as exemplified by the Chinese ore deposits. Advances in sciences of China, Earth Sciences, 1, 407~426.

Urabe T., 1985, Aluminous granite as a source magma of hydrothermal ore deposits: an experimental study. Econ. Geol., Vol.80, No.1, 148~157.

Uyeda. S. and Nishiwaki C., 1980, Stress field, metallogenesis and mode of subduction . In: Strangwey D. W. (ed), The continental crust and its mineral deposits, Geol. Asso. Can., Spec. 20, 323~339.

Villemant B., 1988, Trace element evolution in the Phlegrean Fields (central Italy): fractional crystallization and selective enrichment. Contr. Miner. Petrol., 98, 169~183.

Vine J. D. and Tourtelot E. B., 1969, Geochemical investigation of some black shales and association rocks. U. S. Geol. Survey, Bull. 1314-A.

Veizer J. and Hoefs J., 1976, The nature of $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta, 40, 1387~1395.

Vu L., 1990, Geology of the Ferderber gold deposit and gold potential of the Bourlamaque batholith, Belmoral Mines Ltd, Val d' Or, Quebec. In: The northwestern Quebec polymetallic belt: a summary of 60 years of mining exploration, edited by Rive M., Verpaelst P., Gagnon Y., Lulin J. M., Riverin G. and Simard A., The Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Vol. spec. 43, 237~244.

Walker C. T., 1968, Evaluation of boron as a paleosalinity indicater and its application to off-shore prospects. AAPG Bull., V.52, 751~766.

Westrich J. T. and Berner R. A., 1984, The role of sedimentary matter in bacterial sulfate reduction: the G model tested. Limnol. Oceanogr., V.29, 236~249.

Wilde P., Quinby-hunt M. S. and Berry W. B. N., 1989, Maintenance of anoxic oceanic condition by Thalassoeratic Ridge circulation and the coincidence of the formation of Pangea with oceanic ventilation in the Paleozoic. 28th IGC Abstracts, 351~358.

Wright J., 1989, REE in fossil apatite record Phanerazoic OAE. 28th IGC Abstracts, 359~383.

Webster J. D, and Hollowy J. R., 1988, Experimental constraints on the partitioning of CL between topaz rhyolite melts and H_2O and H_2O+CO_2 fluids: new implication for granitic differentiation and ore deposition. Geochim. et Cosmochim. acta, Vol.52, 2091~2105.

Wyllie P. J. and Tuttle O. F., 1964, Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components, part Ⅲ: The effects of SO_3, P_2O_5, HCl and Li_2O in addition to H_2O, on the melting temperatures of albite and granite. Amer. J. Sci., Vol.262, No.3, 930~939.

White D. E., 1955, Thermal spring and epithermal deposits, "Economic Geology seventy-fifth anniversary volume", Economic Geology Publishing Company, 99~154.

Wit M. T. D., et al., 1982, Archean abiogenic and probable biogenic structures associated with mineralized hydrothermal vent systems and regional metasomatism with implications for greenstone belt studies. Econ. Geol., 77, 8, 1783~1802.

White, 1968, Environments of generation of some basemental ore deposits. Economic Geology, 63, 301~335.

White D. E., 1981, Active Geothermal systems and hydrothermal ore deposits. Econ. Geol., 75th Anniversary Volume, 392.

Wallace A. R., Whelam J. F., 1986, The Schwartzwalter uranium deposit, Ⅲ: Alteration, vein mineralization, light stable isotopes and genesis of the deposit. Econ. Geol., V.81, 4, 872~887.

Wernicke B. and Burchfiel B. C., 1982, Modes of extensional tectonics. Journal of Structural Geology, 4, 105~115.

Wood P. C., Burrows D. R., Thomas A. V. and Spooner E. T. C, 1986, The Hollinger-McIntyre Au-Quartz vein system, Timmins, Ontario, Canada: Geologic characteristics, fluid properties and light stable isotope geochemistry. In: Proceedings of Gold' 86, an international symposium on the geology of gold, edited by MacDonald A. J., Toronto, 56~80.

Yin Leiming, 1989, Microfossils from Proterozoic manganese ore deposits in eastern Guizhou and western Hunan, China.

Scientia Sinica, Series B, No.8, 866~961.

Yiao F. L., 1989, Features and controlling conditions of gold mineralizations at the eastern margin of North China Platform. Proceedings of international symposium on gold geology and exploration, Shenyang, China, edited by Guan G. Y., 236~242.

Yuan Z. X. and Huang F. Q., 1989, Tectonic control on gold ore deposits in Yunkaidashan region. Proceedings of international symposium on gold geology and exploration, Shenyang, China, edited by Guan G. Y., 253~257.

Zhao Zhenhua and Masuda A., 1988, REE evidence for water-rock interaction in tin/tungsten granites. Extended abstracts, 257~258, Fifth international symposium on tin/tungsten granites in southeast Asia and the western Pacific.

Барсуков В. Л., 1953, О формах переноса олова в гидротермальных растворах. Докл. АНСССР, Т.93, Вып.6, 1065~1068.

Виноградов А. П., 1962, Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных порсд земной коры. Гехимия, Вып.7, 555~571.

Гурвич Е. М., 1980, Углеродистые марганценосные формации. Геол. руд. месторож., Т.22, No.2, 76~84.

Глюк Д. С., Анфилогов В. Н., 1973а, Хазовые равновесия в системе гранит-H_2O-HF при давлении 1000кг/cm^2. Геохимия, No.3, 434~438.

Глюк Д. С., Анфилогов В. Н., 1973ь, Хазовые равновесия в системе гранит-H_2O-KF при давлении паров воды 1000кг/cm^2. Геохимия, No.10, 1560~1564.

Дельбов Х., Лебедев Е. Б., Малинин С. Д., 1986, Поведение иона хлора и катионный обмен в системе магматический расплав-флюид. Геохимия No.11, 1550~1558.

Зотов А. В., Баранова Н. Н., Дарьина Т. Г., Банных Л. Н., 1990, Растворимость золота в воднохлоридных флюидах при 350~500℃ свойства AuCl до 750℃ и 5000атм. Геохимня, No.7, 979~986.

Иванова Г. Х., Фодаковский И. Л., 1968, Хормы миграции вольфрама в гидротермальных растворах. Геохимия, Вып.8, 930~939.

Казискнй В. И., Глубинные корни рудных месторождений. Природа, 1986, No.11, 30~39.

Козловский Е. А., 1984, Кольская сверхглубокая скважина. Изд. Наука СССР.

Кадик А. А., Лебедев Е. В., Фитаров Н. И., 1971, Вода в магматических расплавах. Наука, М.

Коваленко В. И. и др., 1983, К геохимии редкоземельных элементов в интрузивных породах известкого щелочной серии. Геохимия, Вып.2, 172~188.

Кравчук И. Х., Малинин С. Д., Дорфман А. М., Сенин В. Г., 1987, экспериментальное исследование распределения петрогенных элементов между силикатных расплавом и водно-солевым флюидом при 800℃ и 2кбар. Геохимия, Вып. 2, 192~201.

Наумов В. Б. и др., Генезис топазов по данным наученния микровключений. Геохимия, 1977, No.3.

Плясунова Н. В., Иванов Н. Д., 1991, экспериментальное определение концентрации серы в растворах, равновесных с буфорыми ассоциациями пирит-магнетит-пирротин при 350~500℃ и 1кбар. Геохимия, No.1, 57~65.

Рябчиков И. Д., Уолл В. Д., Бернам К. У., 1974, Равновесия рудносных флюидов с кислыми изверженными породами. Геол. рудн. месторождения, Т.16, No.3, 15~26.

Рябчиков Н. Д., 1975, Термодинамика Флюидной фазы гранитоидных магм. Наука, М., 47~205.

Страхов Н. М., 1976, Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. Наука, М., 1~189.